

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И.УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

Химический институт им. А.М.Бутлерова

ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Электронное учебное пособие для студентов 2 курса (v. 1.0b)

Казань – 2009

УДК 543.06

Публикуется по решению Учебно-методической комиссии
Химического института им. А.М.Бутлерова
Казанского государственного университета
протокол № 3 от 22.05.09

Рецензенты

*Профессор кафедры неорганической химии КГУ,
д.х.н. Сальников Ю.И.*

*Начальник Центра химико-
аналитических исследований
ИОФХ им. А.Е.Арбузова, к.х.н.
Гоголашвили Э.Л.*

Рекомендовано

кафедрой аналитической химии
Казанского государственного университета
протокол № 14 от 08.05.09

Составитель

доц. Гарифзянов А.Р.

Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия: электронное учебное пособие для студентов 2 курса / Казан. гос. ун-т, ХИ им. А.М.Бутлерова, каф. аналитической химии; сост.: А.Р.Гарифзянов. – Казань: Казан. гос. ун-т им. В.И.Ульянова-Ленина, 2009. – 94 с.

© Химический институт им.
А.М.Бутлерова Казанского государст-
венного университета, 2009

Оглавление

1. Введение	5
2. Строение атома и спектр	5
3. Атомная эмиссионная спектроскопия	11
3.1. Интенсивность эмиссионных спектральных линий	11
3.2. Ширина спектральной линии	14
3.2.1. Естественное уширение (естественная ширина спектральных линий).	15
3.2.2. Уширение, обусловленное эффектом Доплера	16
3.2.3. Уширение, обусловленное эффектом Лоренца. (Ударное уширение)	18
4. Аппаратура АЭС	20
4.1. Источники возбуждения спектров	21
4.1.1. Возбуждение спектров в пламени	21
Горелки	24
4.1.2. Дуговой разряд постоянного тока	26
4.1.3. Низковольтная активизированная дуга переменного тока	29
4.1.4. Высоковольтная конденсированная искра	30
4.1.5. Высокочастотная индуктивно - связанная аргоновая плазма	33
Схема горелки высокочастотной индуктивно - связанной аргоновой плазмы	34
Испарение, атомизация пробы и возбуждение спектров испускания	35
Аналитическое применение	36
4.2. Диспергирование оптического излучения	37
4.2.1. Светофильтры	37
4.2.2. Монохроматоры	39
4.2.3. Полихроматоры	41
4.3. Детекторы оптического излучения	43
4.3.1. Фотоэффект	45
Фотоэлемент	46
Фотоэлектронный умножитель	46
4.3.2. Детекторы с пространственным разрешением	48
Фотографическая эмульсия	48
Приборы с зарядовой связью	49
5. Эмиссионная фотометрия пламени (пламенная фотометрия)	50
5.1. Особенности возбуждения спектров в пламени. Помехи	52
5.1.1. Помехи в методе эмиссионной фотометрии пламени	52
Инструментальные помехи	53
Физико-химические помехи	53
5.1.2. Влияние химического состава раствора на процессы испарения, термической диссоциации и атомизации	54
Спектрохимические буферы	57
5.1.3. Пламенные фотометры	57
6. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС, ААС)	61

6.1.	Особенности поглощения оптического излучения атомным паром	62
6.1.1.	Основной закон светопоглощения	62
6.1.2.	Правила Уолша	64
6.2.	Источники излучения в ААС	67
6.3.	Устройство ААС спектрометров	70
6.3.1.	ААС с пламенной атомизацией	72
6.3.2.	Электротермические атомизаторы	74
	Графитовая кювета Львова	74
	Графитовая печь Массмана	75
6.3.3.	Генерация летучих гидридов в ААС	79
6.3.4.	Определение ртути методом холодного пара	80
6.3.5.	Коррекция неселективного поглощения в ААС	80
6.4.	ААС в XXI веке	84
6.4.1.	ААС с источником сплошного спектра	84
7.	Литература	87
8.	Глоссарий	88
	ВЫНУЖДЕННОЕ ИСПУСКАНИЕ	88
	ДУГОВОЙ РАЗРЯД	88
	РЕЗОНАНСНАЯ ЛИНИЯ	88
	САХА ФОРМУЛА	88
	СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ БУФЕРЫ	89
	СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	89
	СПОНТАННОЕ ИСПУСКАНИЕ	89
	СТАТИСТИЧЕСКИЙ ВЕС	90
	ФОТОРЕЗИСТОР	90
	ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ	90
	ЭФФЕКТ ДОПЛЕРА	90
	ЭЙНШТЕЙНА КОЭФФИЦИЕНТЫ	90
9.	Иллюстрации	91
10.	Предметный указатель	93

1. Введение

В арсенале современной аналитической химии важнейшее место занимают методы **оптической атомной спектроскопии**, основанные на измерении интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого или поглощаемого атомами определяемого элемента, которые находятся в газо- или парообразном состоянии. Эти методы являются многоэлементными и широко используются для установления микроэлементного состава самых разнообразных объектов – сплавов, минералов и руд, пищевых продуктов, объектов окружающей среды и т.д. Они имеют низкие пределы обнаружения и позволяют определять следовые количества примесей в полупроводниках, материалах для ядерной энергетики и оптоэлектроники.

2. Строение атома и спектр

Атомные спектры возникают при испускании или поглощении электромагнитного излучения свободными или слабо связанными атомами (в газах или парах) и состоят из отдельных спектральных линий (т.е. являются линейчатыми).

Спектральные линии можно характеризовать частотой излучения ν , которая соответствует квантовому переходу между уровнями энергии E_i и E_k атома согласно соотношению:

$$h\nu = E_i - E_k \quad (1)$$

где h - постоянная Планка, а также длиной волны $\lambda = c/\nu$ (c - скорость света), волновым числом $\bar{\nu} = \nu/c$ и энергией фотона $h\nu$. Частоты спектральных линий выражают в обратных секундах (s^{-1}), длины волн - в **нм**, **мкм** и ангстремах (\AA), волновые числа - в обратных сантиметрах (cm^{-1}), энергии фотонов - в электрон-вольтах (эВ).

■ Типичные атомные спектры наблюдаются в видимой, УФ- и ближней ИК-областях спектра – от 190 до 1200 нм.

Спектры испускания, или эмиссионные (рис. 1, 2), получают при возбуждении атомов различными способами (тепловыми столкновениями, фотонами, электронным ударом и т.д.). Время жизни возбужденного состояния невелико и составляет 10^{-7} - 10^{-8} с. В течение этого времени атом теряет избыточную энергию путем испускания кванта электромагнитного излучения.

Спектры поглощения, или абсорбционные (рис. 3), наблюдаются при прохождении электромагнитного излучения, обладающего непрерывным спектром, через атомарные газы или пары.

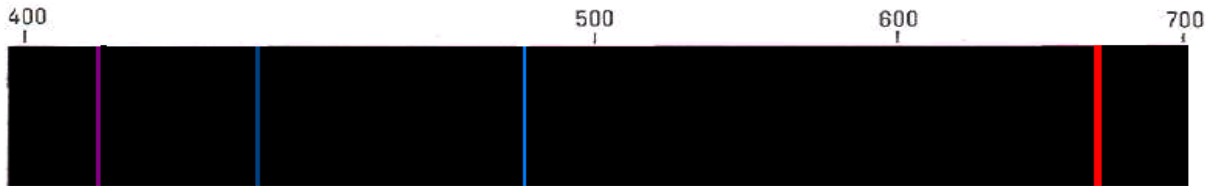


Рис. 1. Спектр атомарного водорода

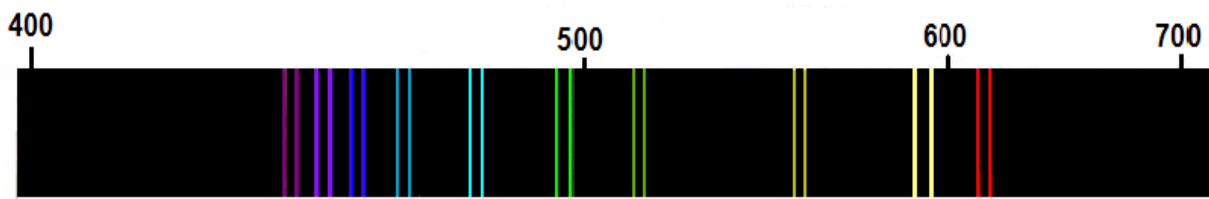


Рис. 2. Эмиссионный спектр паров натрия



Рис. 3. Абсорбционные линии в спектре Солнца (фраунгофровы линии)

Атомные спектры обладают ярко выраженной индивидуальностью: каждому элементу соответствует свой спектр нейтрального атома (дуговой спектр) и свои спектры последовательно образующихся положительно заряженных ионов (искровые спектры). При этом возникновение оптических спектров и их характер определяет система валентных электронов атомов.

Как известно, состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами.

1. Главное квантовое число n ($n = 1-7$ для атомов в основном состоянии) соответствует уровням, обозначаемым К, L, М, ... Q, и характеризует удаленность электрона от ядра.
2. Квантовое число орбитального углового момента l ($l < n$, $l = 0, 1, 2, \dots$) соответствует подуровням s, p, d, f и связано с пространственным распределением электронной плотности.
3. Орбитальное магнитное квантовое число m_l (любое целое, удовлетво-

ряющее условию $-l < m_l < +l$).

4. Спиновое квантовое число m_s ($m_s = \pm 1/2$).

Систематика атомных спектров основана на характеристике уровней атома при помощи квантовых чисел и на правилах отбора, определяющих, какие из квантовых переходов возможны.

■ Описание процессов, происходящих с атомом при поглощении или испускании фотона, производится с использованием спектральных термов, характеризующих энергетическое состояние поглощающей или излучающей частицы.

При учёте только взаимодействия электронов с ядром энергия атомной системы полностью определяется заданием электронной конфигурации, т. е. главными и орбитальными числами всех электронов.

Электростатические взаимодействия электронов между собой приводят к расщеплению уровня энергии на ряд подуровней – термов. Спектральные термы характеризуются значениями полного орбитального момента L и полного спина S , получаемых путем векторного сложения квантовых чисел l и s всех электронов атома соответственно.

$$L = \sum \vec{l} \qquad S = \sum \vec{s} \qquad (2)$$

Величина $2S+1$ называется мультиплетностью терма. Различают термы синглетные (спин равен 0), дублетные (спин равен 1/2), триплетные (спин равен 1) и т. д.

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению вырожденного уровня энергии с данными значениями L и S на ряд близких компонент (схема Рассела-Саундерса), отличающихся значениями полного электронного углового момента J , который получается путем векторного сложения L и S (тонкое, или мультиплетное, расщепление).

$$J = \vec{L} + \vec{S} \qquad (3)$$

Каждая J -компонента терма вырождена $(2J+1)$ раз в соответствии с возможными проекциями момента J . Полное обозначение терма имеет вид $^{2S+1}L_J$, при этом состояния с $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ обозначаются S, P, D, F, G, H, \dots соответственно. Например, $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ означают терм дублетного расщепления с $L = 1, S = 1/2, J = 1/2$ и $3/2$. При использовании термов для обозначения

ния спектральных линий перед символом терма указывается главное квантовое число n , например, $3^2S_{1/2}$ для атома натрия.

У заполненных уровней векторы L , S , J равны нулю, что существенно упрощает суммирование. Однако полный вывод системы термов для атомов, содержащих несколько валентных электронов, например, переходных металлов, является довольно трудоемким.

Взаимное расположение термов одной электронной конфигурации определяется правилами Хунда:

1. Основное, т. е. низшее, энергетическое состояние имеет наибольшее значение суммарного спина (мультиплетности).
2. Среди термов с максимальной мультиплетностью низшим является тот, у которого наибольшее значение L .
3. Низшим компонентом мультиплета будет $J = L - S$, если уровень заполнен меньше чем наполовину, и $J = L + S$, если он заполнен больше чем наполовину.

Величина расщепления, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием, возрастает с увеличением заряда ядра атома. Например, для легких элементов – водорода и лития – различие в энергии состояний $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ столь мало, что в атомных спектрах линии, обусловленные переходами $^2S_{1/2} - P_{1/2}$ и $^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$, сливаются, в то время как в спектрах более тяжелых щелочных металлов наблюдаются дуплеты – 589,59 и 589,99 для Na, 766,5 и 769,9 для K, 790 и 795 для Rb, 852 и 894 для Cs.

Вероятность перехода атома из одного энергетического состояния в другое и возникновение соответствующей линии в атомном спектре определяется правилами отбора.

■ Разрешенными являются переходы, при которых

- $\Delta L = \pm 1$ (правило изменения четности)
- $\Delta J = 0$ (за исключением переходов $J = 0 \rightarrow J = 0$)
- $\Delta J = \pm 1$

Возможные для атома энергетические уровни можно наглядно сопоставить при помощи схемы Гротриана (рис. 4). Наряду с переходами, разрешенными правилами отбора, такое графическое изображение уровней атома дает информацию о соответствующем количестве энергии (эВ) и о волновом числе $\bar{\nu}$ испускаемого излучения. Уровню с наименьшей энергией на схеме Гротриана условно приписывают энергию, равную нулю. Для атома Na это

уровень $3^2S_{1/2}$. Линии, соединяющие энергетические уровни, соответствуют разрешенным излучательным переходам, числа при них обозначают длину волны спектральной линии в нм.

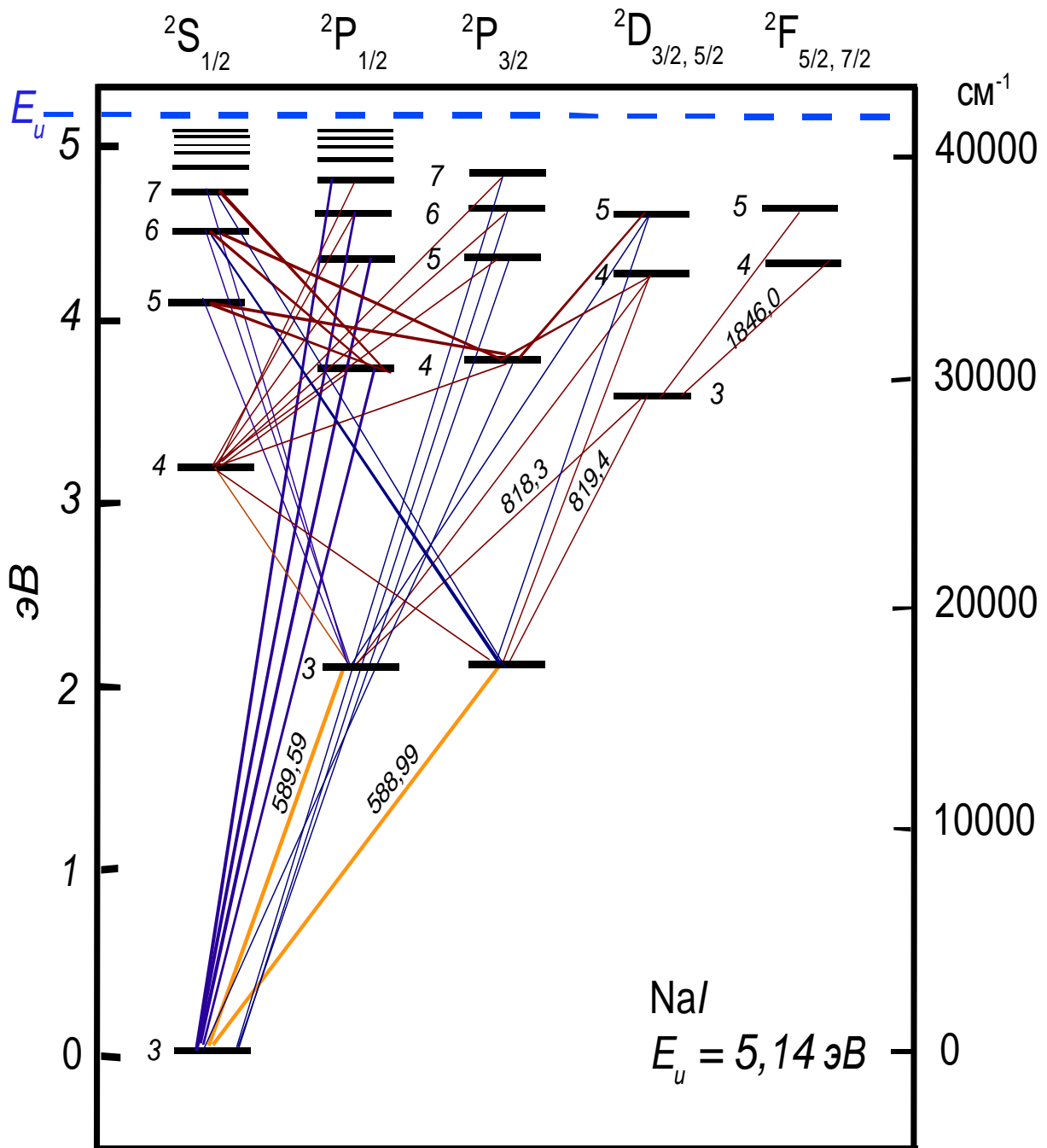
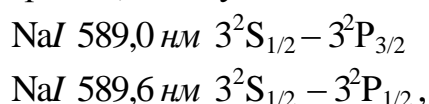


Рис. 4. Схема Гроттриана для атома натрия. E_u – энергия ионизации

Полное описание спектральных линий включает символ элемента, его спектроскопический символ, длину волны линии, символы двух соответствующих энергетических уровней, при этом уровень с меньшей энергией принято указывать первым.

Спектроскопический символ - величина Z , характеризующая зарядовое состояние атома или иона: $Z = Z_n - N + 1$, где Z_n - заряд атомного ядра, N - число электронов в атомной системе. Например, обозначение CuI , CuII , CuIII , CuIV в спектрах меди соответствуют спектрам Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+} , Cu^{3+} , Cu^{4+} .

Таким образом, для дублета Na 589,0–589,6 нм следует записать:



где терм $3^2\text{S}_{1/2}$ соответствует низшему (основному) энергетическому уровню атома натрия.

Число всех электронных переходов и, следовательно, число линий в спектре элемента определяется числом и размещением внешних электронов. Спектры атомов с малым числом валентных электронов (например, щелочные металлы) имеют относительно мало линий (в диапазоне 200–800 нм для водорода и щелочных металлов наблюдается менее 100 линий). Атомы со сложно построенными внешними оболочками – особенно элементы побочных подгрупп периодической системы – дают спектры с очень большим числом линий (для алюминия – более 300, меди – около 500, железа – более 3000, урана – несколько десятков тысяч).

■ Линии, обусловленные переходом электрона на основной уровень, принято называть *резонансными*. Особое аналитическое значение имеют все резонансные линии, соответствующие переходам с первого возбужденного уровня (рис. 4). Ввиду особой интенсивности этих линий, обеспечивающей большую чувствительность, их наиболее часто используют для аналитических целей.

Для возбуждения резонансных линий в спектрах щелочных металлов необходима незначительная энергия, в то время как в случае неметаллов эта энергия очень высока. При этом резонансная линия закономерно смещается из видимой части спектра в экспериментально труднодоступную вакуумную ультрафиолетовую область с длинами волн менее 200 нм (например, Na 589,0–589,6 нм \rightarrow Mg 285,0 нм \rightarrow Si 251,6 нм \rightarrow P 177,6 нм). Поэтому основ-

ная область применения атомной спектроскопии – определение элементов с металлическим (и полуметаллическим) характером.

Схемы термов атомов и изоэлектронных ионов (например, Na, Mg^+ , Al^{2+}) построены аналогично, однако относительное положение соответствующих линий не идентично.

Таким образом, каждый элемент имеет свой индивидуальный спектр. По наличию в спектре образца характеристических для данного элемента линий можно провести качественный элементный анализ объекта. Для получения количественной информации необходимо измерять интенсивность спектральной линии определяемого элемента.

3. Атомная эмиссионная спектроскопия

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) основан на термическом возбуждении атомов или ионов, которые находятся в паро- или газообразном состоянии, и регистрации оптических спектров (качественный анализ) или измерении интенсивности отдельных спектральных линий определяемых элементов (количественный анализ).

3.1. Интенсивность эмиссионных спектральных линий

■ **Интенсивность спектральной линии** – это мощность электромагнитного излучения, спонтанно испускаемого единицей объёма вещества и обусловленного определенным квантовым переходом в атомах исследуемого элемента.

Из определения, приведенного выше, следует, что интенсивность спектральной линии, соответствующей переходу атома из возбужденного состояния с энергией E_m в состояние с меньшей энергией E_k , связана с числом фотонов \check{n} , которые испускает источник за время Δt , и энергией фотона $h\nu$:

$$I = \frac{\check{n}h\nu}{\Delta t} \quad (4)$$

Число фотонов с энергией $h\nu$, испускаемых единицей объема газа, содержащего определяемый элемент, связано с числом атомов, которые находятся в возбужденном состоянии N_m , и вероятностью спонтанного излучения [\$A_{mk}\$ по Эйнштейну](#) (число переходов, происходящих за 1 секунду с уровня m на уровень k):

$$\check{n} = N_m A_{mk} \Delta t \quad (5)$$

Следовательно,

$$I = N_m A_{mk} h\nu \quad (6)$$

Число атомов, которое находится в возбужденном состоянии N_m , зависит от температуры T и описывается распределением Больцмана.

Если атом определяемого элемента может находиться в основном состоянии с энергией $E_0 = 0$ и в возбужденных состояниях с энергиями $E_1, E_2, E_3, \dots, E_m, E_k, \dots$, справедливо соотношение:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{g_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)}{Z} \quad (7)$$

где N – общее число атомов данного элемента в системе, g_k – статистический вес состояния k ($g_k = 2J + 1$), Z – сумма состояний:

$$Z = g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots + g_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) + \dots \quad (8)$$

Таким образом,

$$I = h\nu N A_{mk} \frac{g_m}{Z} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (9)$$

При температурах ниже 5000°K величина Z приблизительно равна статистическому весу основного уровня g_0 , и в этом случае:

$$I = h\nu N A_{mk} \frac{g_m}{g_0} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (10)$$

Согласно уравнению (10) интенсивность непосредственно связана с числом частиц N искомых атомов, находящихся в заданном объеме газовой фазы. Интенсивность линий зависит от природы элемента и от типа энергетического перехода. С ростом температуры возрастает отношение заселенностей уровней N_m/N и интенсивность линий.

Однако величина I растет только до определенного значения температуры, а затем начинает понижаться. Это обусловлено протеканием процесса ионизации – увеличение энергии теплового столкновения приводит к тому, что

часть атомов приобретает энергию, превышающую энергию ионизации $E_{\text{и}}$ (см. схему Гроттриана, рис. 4), и превращается в ионы:

$$M = M^+ + \bar{e}$$

Время жизни ионов значительно выше времени жизни возбужденного состояния. Ионы обладают собственными спектрами излучения, которые кардинально отличается от спектров нейтральных атомов данного элемента.

Константа равновесия ионизации S называется константой Саха:

$$S = N^+ N_e / N_0 = \frac{\alpha N_e}{1 - \alpha} \quad (11)$$

Доля ионизированных атомов α равна:

$$\alpha = N^+ / N = \frac{S}{S + N_e} \quad (12)$$

Значение S может быть оценено с использованием формулы Саха:

$$S = 2 \frac{g_{\text{и}}}{g_0} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(kT)^{\frac{5}{2}}}{P} \exp \left(-\frac{E_{\text{и}}}{kT} \right) \quad (13)$$

где N^+ - число ионизированных атомов, N_0 - число нейтральных атомов, T - абсолютная температура, P - давление, равное сумме парциальных давлений нейтральных атомов, ионов и электронов, $E_{\text{и}}$ - энергия ионизации атома, g_0 и $g_{\text{и}}$ - статистические веса нейтрального атома и иона, m - масса электрона, k - постоянная Больцмана, h - постоянная Планка.

Вследствие этого в спектре объекта появляются новые, ионные линии, а интенсивность атомных линий понижается.

Таким образом, с увеличением степени ионизации интенсивность линий нейтральных атомов будет понижаться за счет уменьшения их числа:

$$I = h\nu N(1 - \alpha) A_{mk} \frac{g_m}{g_0} \exp \left(-\frac{E_m}{kT} \right) \quad (14)$$

Анализ соотношения (14) показывает, что возрастание интенсивности с увеличением температуры, ожидаемое в соответствии с уравнением (10), наблюдаются только до тех пор, пока степень ионизации достаточно мала. При более высоких температурах изменение интенсивности связано с преобла-

дающим влиянием уменьшения числа нейтральных излучающих частиц. Таким образом, зависимость интенсивности линий от температуры проходит через максимум, называемый *оптимальной температурой*, положение которого для каждой линии каждого элемента различно. Наименьшая оптимальная температура характеризует линии элементов с низкой энергией ионизации. Минимальные значения пределов обнаружения достигаются при температурах, близких к оптимальной температуре.

3.2. *Ширина спектральной линии*

Возбужденные атомы испускают излучение не строго определенной длины волны λ (или частоты ν), поэтому спектральные линии несколько размыты по оси длин волн или частот. Это явление описывается понятием *ширина спектральной линии*.

- Ширина спектральной линии - это мера немонохроматичности спектральной линии. Ширину спектральной линии определяют как расстояние $\delta\lambda$ ($\delta\nu$) между точками контура спектральной линии, в которых интенсивность равна половине её максимального значения:

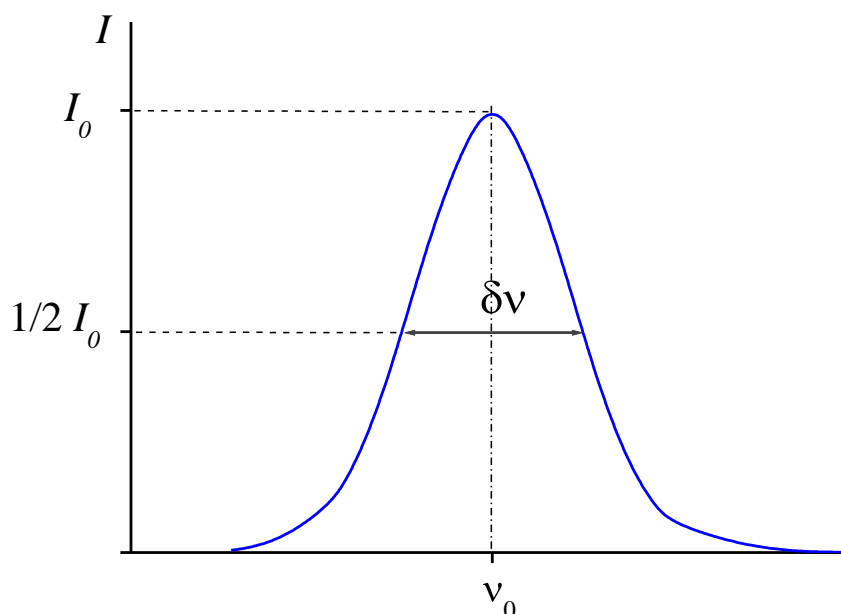


Рис. 5. Контур спектральной линии

В величину $\delta\lambda$ спектральных линий вносят вклад, главным образом, три составляющие – естественная ширина и уширения, обусловленные эффектами Лоренца и Доплера.

3.2.1. Естественное уширение (естественная ширина спектральных линий).

Согласно принципу неопределенностей Гейзенберга, энергия возбужденного уровня i квантовой системы, обладающая конечным временем жизни τ_i , является квазидискретной и имеет конечную ширину ΔE_i (соотношение неопределённости для энергии и времени):

$$\Delta E_i = \frac{\hbar}{\tau_i} = \frac{h}{2\pi\tau_i} \quad (15)$$

Чем меньше время пребывания атома в каком-либо состоянии, тем больше неопределенность энергии этого состояния.

Неопределенность в энергии ΔE_{km} кванта, испускаемого при переходе атома из состояния k в состояние m (или поглощаемого при обратном переходе), будет равна сумме неопределенностей $\Delta E_k + \Delta E_m$.

Тогда естественное уширение можно рассчитать следующим образом:

$$\delta\nu = \frac{\Delta E_{km}}{h} = \frac{1}{2\pi\tau_k} + \frac{1}{2\pi\tau_m} \quad (16)$$

Время жизни основного состояния значительно превышает время жизни возбужденных состояний ($\tau_m \gg \tau_k$). Таким образом, естественная ширина резонансной спектральной линии полностью определяется шириной возбужденного уровня, поэтому для резонансных линий $\delta\nu = 1/(2\pi\tau_k)$, и естественная ширина резонансных линий будет примерно вдвое меньше ширины нерезонансных.

Ширину спектральной линии, выраженную в единицах длин волн $\delta\lambda$, можно рассчитать следующим образом. Так как частота обратно пропорциональна длине волны, то относительная неопределенность в длине волны равна относительной неопределенности в частоте:

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\delta\nu}{\nu_0} \quad (17)$$

Следовательно,

$$\delta\lambda = \frac{\lambda_0}{\nu_0} \delta\nu = \frac{\lambda_0^2}{c} \cdot \delta\nu \quad (18)$$

Если время жизни возбужденного состояния атомов составляет 10^{-8} с, то для резонансной линии $\lambda = 500$ нм (видимая область):

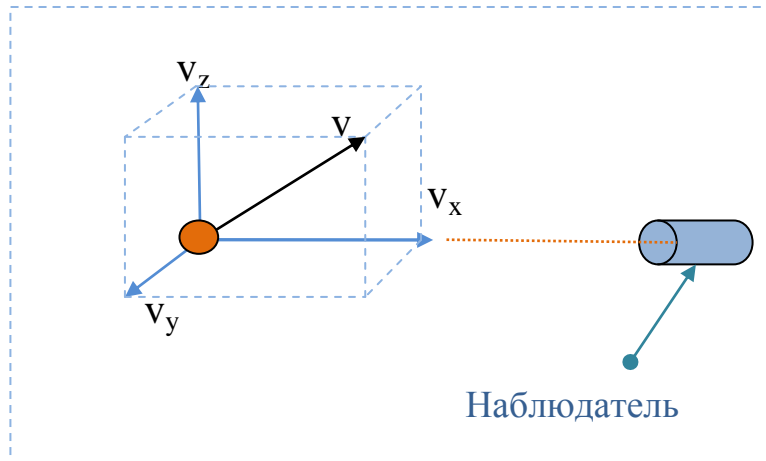
$$\delta\lambda = \frac{(500 \cdot 10^{-9})^2}{3 \cdot 10^8} \cdot \frac{1}{2\pi \cdot 10^{-8}} = 1,33 \cdot 10^{-14} \text{ м} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$$

Это очень маленькая величина. Наблюдаемая ширина спектральных линий значительно выше, поскольку приведенные рассуждения справедливы только для изолированного неподвижного атома. Значительно больший вклад в $\delta\lambda$ вносят эффекты Доплера и Лоренца.

3.2.2. Уширение, обусловленное эффектом Доплера

Эффект Доплера – это изменение частоты принимаемых волн при относительном движении источника и приёмника (наблюдателя). Если источник монохроматических волн, имеющих частоту ν , сближается с приёмником, то за время, пока совершается одно колебание, расстояние между источником и приёмником уменьшится, и, следовательно, уменьшится время, необходимое волне, чтобы достигнуть приёмника. Поэтому период регистрируемых приёмником колебаний окажется меньше $1/\nu$, и приёмник будет фиксировать волны более высокой частоты, т.е. меньшей длины (синий сдвиг). При удалении источника от приёмника будет наблюдаться обратный эффект – наблюдаемая частота уменьшается, длина волны увеличивается (красный сдвиг).

Тепловое движение носит хаотический характер, поэтому у части атомов возникает составляющая скорости, направленная к наблюдателю, а у другой части составляющая имеет противоположное направление. В результате спектральная линия, являющаяся суперпозицией линий, испускаемых многими атомами, расширяется вследствие эффекта Доплера. Если атом движется к наблюдателю со скоростью v , то доплеровский сдвиг частоты равен $\delta\nu/\nu = v/c$. Чтобы оценить доплеровское расширение, нужно знать среднюю скорость атомов газа v , выделить среднюю скорость в направлении наблюдения и подставить ее в выражение для доплеровского сдвига.



Пусть наблюдатель расположен на оси X. В соответствии с правилами векторного сложения скорость движения частицы v связана со скоростью движения по координатным осям v_x, v_y и v_z следующим образом:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Скорость теплового движения атомов можно найти, используя соотношение для расчета кинетической энергии теплового движения E :

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} = \frac{3}{2}kT \quad (19)$$

(m – масса атома, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура)

Для хаотичного теплового движения $v_x = v_y = v_z$, интересующая нас составляющая v_x будет равна:

$$v_x = \sqrt{kT/m} \quad (20)$$

Доплеровское распределение интенсивности по контуру линии (профиль линии) описывается соотношением:

$$I(\nu) = I_0 \exp \left[-\frac{c^2}{2v_x^2} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right] \quad (21)$$

Доплеровская ширина спектральной линии $\delta\nu_D$ равна $2(\nu - \nu_0)$ при ν , соответствующей $I = I_0/2$ (см. рис. 5).

Тогда можно записать:

$$\frac{I_0}{2} = I_0 \exp \left[-\frac{c^2}{2v_x^2} \left(\frac{\delta\nu_D}{2\nu_0} \right)^2 \right]$$

$$\frac{1}{2} = \exp \left[-\frac{c^2}{2v_x^2} \left(\frac{\delta\nu_D}{2\nu_0} \right)^2 \right]$$

$$\ln 2 = \frac{c^2}{2v_x^2} \left(\frac{\delta v_D}{2v_0} \right)^2$$

$$\sqrt{2 \ln 2} \frac{v_x}{c} = \frac{\delta v_D}{2v_0}$$

$$\delta v_D = 2v_0 \sqrt{2 \ln 2} \frac{v_x}{c} = 2\sqrt{2 \ln 2} v_0 \sqrt{\frac{kT}{mc^2}} \quad (22)$$

Если выразить массу атома m в кг через атомный вес $A_{\text{Э}}$ (г/моль) и число Авогадро N_A и учесть, что постоянная Больцмана $k = R/N_A$ (где R – универсальная газовая постоянная), то:

$$\delta v = 2\sqrt{2 \ln 2} v_0 \sqrt{\frac{1000RT}{A_{\text{Э}} c^2}} \quad (23)$$

С учетом соотношения (17), доплеровская ширина спектральной линии, выраженная в единицах длин волн $\delta \lambda$ будет равна

$$\delta \lambda_D = 2\sqrt{2 \ln 2} \lambda_0 \sqrt{\frac{1000RT}{A_{\text{Э}} c^2}} = 7,2 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{A_{\text{Э}}}} \quad (24)$$

Например, для линии натрия ($A_{\text{Э}} = 23$) с длиной волны 589,0 нм при температуре $T = 2000$ °К доплеровская ширина равна $3.95 \cdot 10^{-3}$ нм, т. е. больше естественной ширины на два порядка.

■ Таким образом, уширение спектральных линий, обусловленное эффектом Доплера, значительно превышает естественную ширину и зависит от температуры атомного пара, а также массы атома определяемого элемента.

3.2.3. Уширение, обусловленное эффектом Лоренца. (Ударное уширение)

Согласно классическим представлениям процесс столкновения приводит к нарушению (обрыву) процесса излучения классического осциллятора. В ре-

зультате этого наблюдаемое время жизни уменьшается. Это приводит к уширению контура излучаемой линии.

■ Уширение спектральных линий, причиной которых является столкновение атомов, называется ударным.

Чтобы оценить этот эффект, допустим, что интервал времени между двумя последовательными столкновениями данного атома равен τ_c . Обратная величина $1/\tau_c$ представляет собой число столкновений в единицу времени. Тогда величина τ_c есть эффективное время жизни атома. Применяя подход, аналогичный использованному при оценке естественного уширения, можно считать, что соответствующее расширение спектральной линии равно:

$$\delta\nu_L \approx \frac{1}{\tau_c} \quad (25)$$

Число столкновений в секунду, которое испытывает атом с диаметром d , имеющим скорость v , равно:

$$\frac{1}{\tau_c} \approx \pi d^2 n v \quad (26)$$

где n - среднее число атомов в единице объема газа. Число атомов (или молекул) в 1 м^3 газа равно:

$$n = \frac{PN_A}{RT}$$

(P – давление, N_A – число Авогардо). При этом $v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, тогда

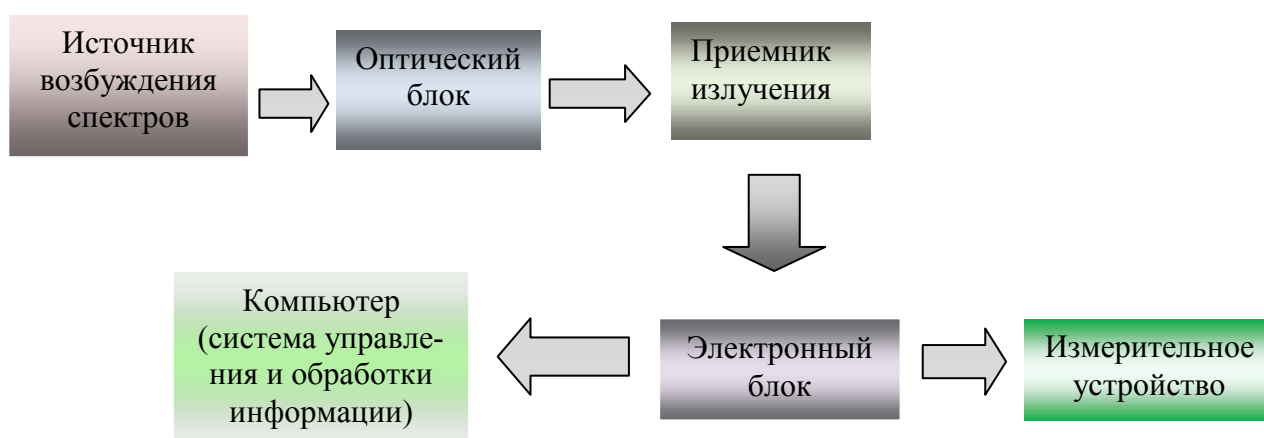
$$\delta\nu_L \approx \frac{1}{\tau_c} \approx \pi d^2 \frac{PN_A}{RT} \sqrt{\frac{kT}{m}} = \pi d^2 \frac{PN_A}{RT} \sqrt{\frac{3000RT}{A_3}} = \pi d^2 PN_A \sqrt{\frac{3000}{RTA_3}} \quad (27)$$

Для линии натрия ($A_3 = 23$) с длиной волны $589,0 \text{ нм}$ при температуре $T = 2000 \text{ °К}$ лоренцевская ширина имеет величину порядка $4 \cdot 10^{-3} \text{ нм}$, т. е. больше естественной ширины на два порядка и близка к доплеровскому уширению.

- Ударное уширение спектральных линий зависит от давления, температуры атомного пара, а также диаметра и массы атома определяемого элемента.

4. Аппаратура АЭС

Приборы для АЭС, используемые в настоящее время, различаются по кругу решаемых задач, пределам обнаружения тех или иных элементов, метрологическим характеристикам, стоимости и т.д. Однако принципиальная схема всех этих приборов включает узлы, выполняющие одни и те же функции:



Источник возбуждения спектров служит для получения атомного пара и термического возбуждения атомов определяемого элемента.

Излучение, испускаемое источником возбуждения, наряду с полезным сигналом содержит излучение, испускаемое всеми компонентами пробы. Назначение оптического блока – диспергировать по длинам волн важный с аналитической точки зрения участок спектра или выделить отдельную спектральную линию.

Прямое измерение величины светового потока невозможно, поэтому энергию световой волны преобразуют в электрический сигнал при помощи так называемых приемников излучения, например, вакуумного фотоэлемента.

Электрический сигнал, получаемый от приемника излучения, весьма мал и может подвергаться заметной флуктуации во времени. Электронный блок усиливает аналитический сигнал и при необходимости интегрирует его для учета флуктуаций.

В простых приборах усиленный сигнал поступает непосредственно на измерительное устройство, например, стрелочный миллиамперметр или цифровой вольтметр.

Современные оптические приборы, как правило, автоматизированы, имеют собственный микропроцессор, управляющий другими узлами прибора, или подключаются к внешнему компьютеру через соответствующее интерфейсное устройство. Прилагаемое к таким приборам программное обеспечение повышает удобство эксплуатации, производит статистическую обработку результатов анализа и т.д.

4.1. Источники возбуждения спектров

Регистрация эмиссионных спектров и измерение интенсивности спектральных линий возможно только в том случае, когда определяемый элемент находится в газо- или парообразном состоянии, при этом температура атомного пара должна быть достаточно высокой – более 2000 °К. Для этих целей в АЭС пробу исследуемого вещества вводят в ***источник возбуждения спектров***, где и происходит ее испарение, диссоциация молекул и возбуждение образовавшихся атомов (ионов).

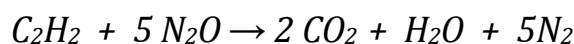
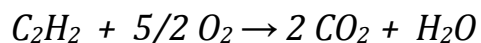
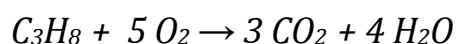
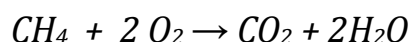
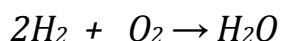
Наиболее широкое применение в качестве источников возбуждения спектров нашли электрические разряды в газах и пламена.

4.1.1. Возбуждение спектров в пламени

Пламенем называется высокотемпературная зона протекания реакции горения.

Горение – это физико-химический процесс, при котором превращение вещества сопровождается интенсивным выделением энергии, а также тепло- и массообменом с окружающей средой. В отличие от взрыва и детонации горение протекает с более низкими скоростями и не связано с образованием ударной волны. В основе горения лежит химическая реакция между горючим веществом, которое может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии, и окислителем.

Для аналитических целей используются исключительно пламена, возникающие при сгорании газообразных веществ (водорода, метана, пропана, бутана, ацетилен), окислителем служит кислород воздуха, чистый кислород или закись азота N_2O :



Соотношение горючего газа и окислителя в смесях может быть стехиометрическим, а также выше или ниже его. Смеси, содержащие горючее в соотношении, меньшем стехиометрического, называют обедненными (восстановительными), а в соотношении, большем стехиометрического, – обогащенными (окислительными).

Название пламени складывается из названий горючего газа и газа-окислителя, написанных через дефис. Например, *метан – воздух*, *ацетилен – закись азота*.

Характеристики пламен, используемых в атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температура и скорость горения пламен

Состав горючей смеси	Температура пламени, °К	Скорость горения, см/с
Метан - воздух	1970	
Пропан-бутан - воздух	2200	45
Ацетилен - воздух	2450	160
Ацетилен - закись азота	3200	285
Водород - воздух	2300	320
Водород - закись азота	2900	380
Пропан-бутан - закись азота	2900	250

Пламена бывают ламинарные и турбулентные. Ламинарное пламя горит бесшумно и имеет стабилизированную в пространстве форму конуса.

При турбулентном горении наблюдаются пульсации, искривление и дробление поверхности пламени и испускание характерного шума.

Важной характеристикой пламени является скорость горения. Скорость горения (скорость распространения пламени) – это отрезок, который проходит фронт горения при поджигании горючей смеси в длинной трубке. Скорость горения определяет конструкцию сопла горелки для ламинарных пламен: скорость истечения газовой смеси из горелки должна превышать скорость распространения пламени v_f , по крайней мере, в 2 – 3 раза. При меньших скоростях газового потока пламя “проскакивает” в смесительную камеру, что может привести к взрыву. При больших – пламя отрывается от горелки и гаснет.

Если V_{red} – расход горючего газа, V_{ox} – расход окислителя (дм³/мин), S – площадь выходного отверстия сопла горелки (см²), то скорость истечения горючей смеси v_m (см/с) будет равна:

$$v_m = 1000 \cdot (V_{red} + V_{ox}) / 60 \cdot S$$

Поскольку, как отмечалось выше, $3 v_f > v_m > 2 v_f$, должно соблюдаться соотношение:

$$8,33 (V_{red} + V_{ox}) / v_f > S > 5,56 (V_{red} + V_{ox}) / v_f$$

Ламинарное пламя сгорания углеводородов состоит из трех зон (рис. 6), которые различаются по температуре и химическому составу.

В первичной реакционной зоне происходит первичная деструкция горючего, обычно она имеет ширину не более 1 мм. Температура в ней менее 1000 °К, поэтому для анализа эту зону не используют.

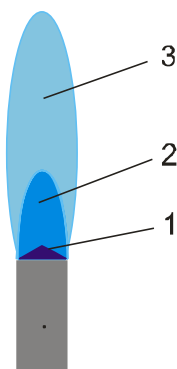


Рис. 6. Зоны ламинарного пламени: 1 – первичная реакционная; 2 – внутреннего конуса; 3 – вторичная реакционная

В зоне внутреннего конуса преобладают отрицательно заряженные радикалы и молекулы, обладающие восстановительным действием: C_2^{\cdot} , CN^{\cdot} , CO^{\cdot} , CH^{\cdot} , H_2 , NH^{\cdot} . Температура этой зоны близка к максимальной для данной газовой смеси.

Во вторичной реакционной зоне, соприкасающейся с окружающим воздухом, окисление горючих газов идет до конца, т. е. в случае углеводородов – до образования CO_2 и H_2O . В этой зоне преобладают радикалы с окислительным действием (H_3O^{\cdot} , CO^{\cdot} , O^{\cdot} , OH^{\cdot} , NO^{\cdot} , HCO^{\cdot}), и она является предпочтительной для наблюдений эмиссии элементов, не образующих термостойких оксидов. Измерения в этой зоне характеризуются наибольшей стабильностью и наименьшими шумами.

Для большинства пламен максимальную температуру имеет граница между внутренней и вторичной реакционной зонами, и только в случае низкотемпературных пламен метан – воздух или пропан-бутан – воздух эта область на несколько миллиметров выше этой границы.

Горелки

Наиболее известны два типа газовых горелок: Бунзена и Бекмана.

В горелке Бунзена горючий газ и окислитель смешиваются до выхода из сопла, а пламя является ламинарным.

Горелка Бекмана представляет собой две концентрические трубки, через внешнюю подается горючий газ, через внутреннюю – окислитель. Смешение газов происходит непосредственно в зоне горения над соплом. Горелка Бекмана дает турбулентное пламя.

В спектральных приборах с пламенными источниками возбуждения спектров нашли применение усовершенствованные горелки обоих типов, однако их конструкции сложнее, поскольку содержат системы ввода жидкой пробы в высокотемпературную зону пламени – пневматические распылители (пульверизаторы).

Преобразование анализируемого раствора в аэрозоль – наиболее эффективный и доступный способ введения пробы в пламя, характеризующийся высокой стабильностью во времени.

Принцип действия пневматического распылителя заключается в том, что поток сжатого газа при выходе через концентрическое отверстие, окружающее капилляр, второй конец которого опущен в жидкость, создает разрежение

над торцом капилляра. В результате жидкость засасывается в капилляр и разбивается потоком газа на мелкие капельки с образованием аэрозоли.

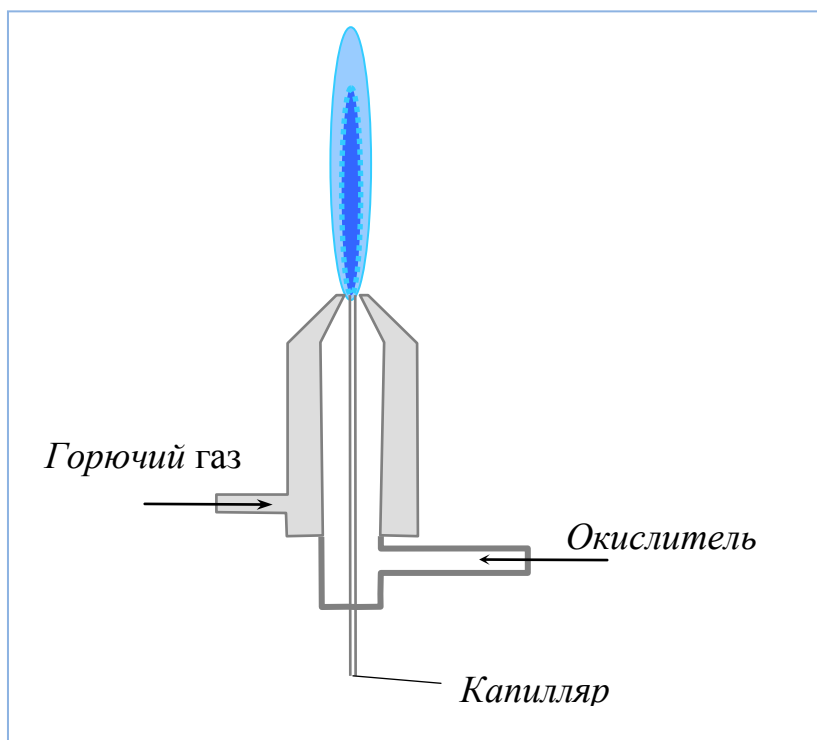


Рис. 7. Горелка прямого ввода

Совмещенная с пульверизатором горелка Бекмана называется горелкой прямого ввода (рис. 7). Диспергирование анализируемого раствора осуществляется сжатым газом-окислителем. Поскольку в этой системе все аэрозольные частицы попадают в пламя, ее еще называют горелкой полного потребления. Эти горелки просты по устройству. Они дают возможность использовать такие высокотемпературные пламена ($> 3000\text{ }^{\circ}\text{K}$), как водород – кислород, ацетилен – кислород, которые при других условиях работы с ними чрезвычайно опасны. Однако из-за турбулентного характера горения уровень флуктуации аналитического сигнала иногда оказывается довольно высоким.

Ламинарные пламена получают в горелках предварительного смешения (рис. 8), которые, по сути, являются модифицированными горелками Бунзена. В смесительной камере аэрозоль, получаемый распылением раствора сжатым газом - окислителем, смешивается с горючим газом. Полученная смесь затем поступает в сопло. Перегородки, расположенные перед распылителем, служат для предотвращения попадания крупных капель в пламя. При прохождении вдоль перегородок газовая смесь неоднократно меняет свое направление, и

более крупные капли вследствие инерции ударяются и прилипают к перегородкам и стенкам камеры, а затем стекают по дренажной трубке. В результате в пламя попадают только частицы аэрозоля с диаметром менее 10 мкм, которые успевают атомизироваться за время пребывания в пламени.

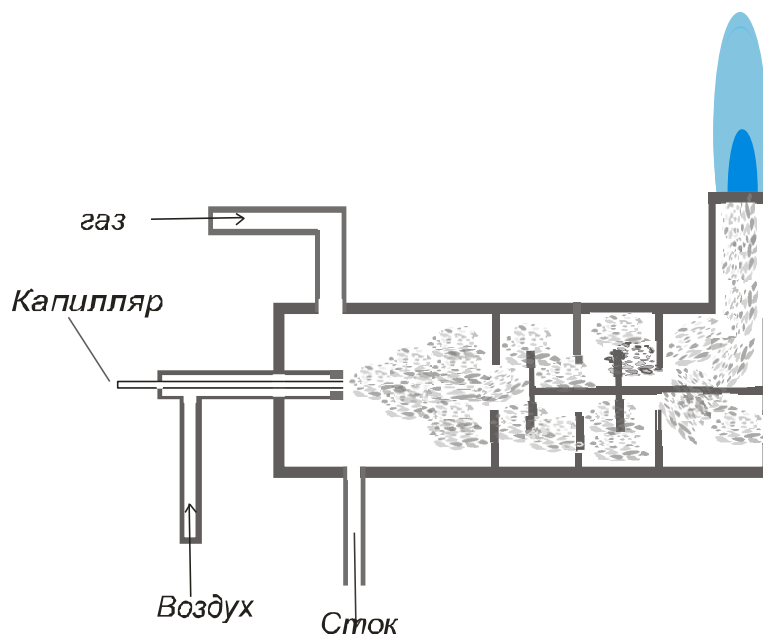


Рис. 8. Устройство горелки предварительного смешения

4.1.2. Дуговой разряд постоянного тока

Дуговой разряд - самостоятельный квазистационарный электрический разряд в газе, горящий практически при любых давлениях, превышающих 10^{-2} – 10^{-4} мм. рт. ст., при постоянной или меняющейся с низкой частотой (до 10^3 Гц) разности потенциалов между электродами и отличающийся высокой плотностью тока на катоде (10^2 – 10^8 А/см²) и низким катодным падением потенциала. При дуговом разряде ток на катоде стянут в малое очень яркое катодное пятно, беспорядочно перемещающееся по всей поверхности катода. Температура поверхности в пятне достигает величины температуры кипения (или возгонки) материала катода. Поэтому значительную (иногда главную) роль в катодном механизме переноса тока играет термоэлектронная эмиссия. Над катодным пятном образуется слой положительного объемного заряда, обеспечивающего ускорение эмитируемых электронов до энергий, достаточных для ударной ионизации атомов и молекул среды.

Нагретый до высокой температуры и ионизованный газ в столбе находится в состоянии плазмы. Выделяющаяся джоулева теплота восполняет все потери энергии из столба плазмы, поддерживая неизменным её состояние.

Для спектрально-аналитических целей преимущественно используют дугу низкого напряжения между угольными (графитовыми) электродами (ток – 5-15 А, питающее напряжение – 220 В, ток ограничивают балластным сопротивлением R_B).

В методах спектрального анализа электрический разряд постоянного тока является одним из первых источников света. Он не утратил своего значения в настоящее время и широко применяется для качественного и количественного анализа порошкообразных материалов – руд, минералов, особо чистых веществ и др.

В дуге постоянного тока возбуждаются практически все элементы, за исключением трудновозбудимых, например инертных газов.

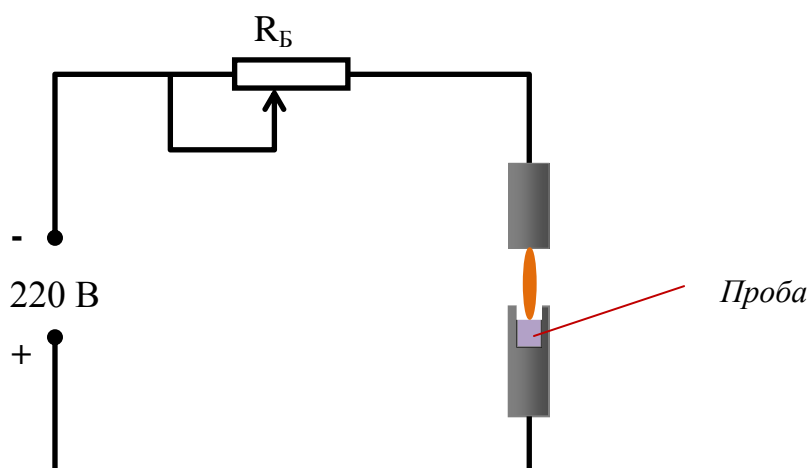


Рис. 9. Схема дуги постоянного тока

На рис. 9 показана схема дуги постоянного тока. Зажженный разряд поддерживается за счет термоэлектронной эмиссии с поверхности раскаленного катода. Падение напряжения на электродах обычно составляет 30–70 В и зависит от многих факторов: материала электрода, силы тока через дугу, дугового промежутка, состава и давления атмосферы. Максимальное падение напряжения наблюдается при использовании угольных электродов; введение в дуговой разряд легко ионизирующихся элементов снижает напряжение. В ра-

бочем режиме сила тока, питающего дугу, изменяется от нескольких единиц до нескольких десятков ампер в зависимости от поставленной задачи.

При использовании дуги постоянного тока навеску пробы помещают в канал электрода из угля или графита, испарение вещества происходит за счет теплообмена между материалом электрода и веществом. Температура электрода зависит от многих факторов: теплопроводности материала, его конфигурации, электрических параметров дугового разряда и определяется общим балансом мощности для электрода.

Максимальная температура дуги между угольными электродами – около 7000 °K, между железными или медными – 5500 °K.

Как уже отмечалось, основным механизмом испарения пробы из канала электрода является термическое парообразование вещества в результате передачи тепла от стенок электрода к пробе. Кинетика парообразования элементов определяется температурой электрода, теплофизическими свойствами пробы. Испарение носит фракционный характер. Так как температура анода выше температуры катода, то испарение пробы чаще всего ведут из канала анода.

Детальное изучение фракционного испарения из канала электрода позволило составить так называемые ряды летучести для элементов, находящихся в различных химических формах. Эти сведения очень важны при анализе проб сложного состава и использовании дуги в качестве источника света.

Твердые пробы вводят в канал нижнего электрода, которым чаще всего является стержень из спектрально чистого графита. При подсоединении нижнего электрода к положительному полюсу источника тока на его конце получают особо высокую температуру, достаточную для испарения даже труднолетучих соединений. Ввиду хорошего испарения исследуемых веществ в дуге постоянного тока достигается чрезвычайно высокая чувствительность определения (что особенно ценно при анализе следов) при более или менее хорошей воспроизводимости результатов измерений. Жидкие пробы в плазму дуги вводят в виде аэрозоля. Стабилизированные дуговые разряды можно использовать для количественного определения трудновозбуждаемых элементов так же хорошо, как газовое пламя для определения легковозбуждаемых элементов.

Дуга постоянного тока является нестабильным источником света. Для ее стабилизации и достижения лучших метрологических характеристик используются разные приемы:

- Внесение спектроскопических буферов и добавок, позволяющих изменять температуру и скорость испарения отдельных компонентов пробы.
- Стабилизация путем обдува инертным газом, применения магнитного поля и др.

■ Наиболее эффективно применение дуги постоянного тока при определении малых количеств тугоплавких соединений. Для ряда элементов абсолютные пределы обнаружения равны 10^{-7} – 10^{-9} г., однако погрешность определения при этом может достигать 20 – 30%. Типичное значение $s_r = 0,2 - 0,05$.

4.1.3. Низковольтная активизированная дуга переменного тока

В дуговом разряде переменного тока происходит изменение его направления с частотой 50 Гц. Такой дуговой разряд нашел широкое применение в качественном и количественном анализе металлов и сплавов, при анализе минерального сырья и различных токопроводящих материалов.

Стабильность условий разряда в дуге переменного тока значительно выше, чем в дуговом разряде постоянного тока, что приводит к лучшей воспроизводимости результатов анализа. Благодаря прерывистому горению дуги переменного тока вещество электродов поступает в разряд менее интенсивно, чем в дуге постоянного тока.

Температура электродов ниже, чем в дуге постоянного тока, скорость поступления исследуемого вещества в плазму меньше, поэтому активизированная дуга переменного тока реже применяется для анализа следов элементов. Температура в разряде и электронная плотность зависят от состава плазмы и режима работы генератора. Так, например, увеличение силы тока в дуге приводит к повышению температуры, и в спектрах элементов усиливаются ионные линии.

Дуга переменного тока по основным параметрам занимает промежуточное положение между дуговым разрядом постоянного тока и искрой. Механизм поступления пробы в столб дуги различен в зависимости от полярности

электрода. При отрицательном заряде имеет место эрозионный механизм (микроучастки поверхности под воздействием разряда мгновенно расплавляются, и пары металла в виде микроструй выбрасываются в межэлектродный промежуток). При положительной полярности преобладает термический механизм.

Дуга переменного тока широко применяется для анализа металлов и сплавов.

■ По метрологическим характеристикам дуга переменного тока отличается от дугового разряда постоянного тока более высокими пределами обнаружения. Воспроизводимость результатов анализа выше ($s_r \leq 0.05$) благодаря большей стабильности разряда.

4.1.4. Высоковольтная конденсированная искра

Искровой разряд (искра) – неустановившийся электрический разряд в газе, возникающий обычно при давлениях порядка атмосферного в том случае, когда непосредственно после пробоя разрядного промежутка напряжение на нём падает в течение очень короткого времени (от нескольких долей мкс до сотни мкс) ниже величины напряжения угасания разряда. Природа искрового разряда объясняется стримерной теорией электрического пробоя газов: из электронных лавин, возникающих при наложении высокого напряжения на межэлектродный промежуток, образуются стримеры - тонкие разветвлённые каналы, заполненные ионизированным газом. Стримеры, быстро удлиняясь, перекрывают разрядный промежуток и соединяют электроды непрерывными проводящими каналами.

Высоковольтную конденсированную искру можно рассматривать как нестационарный дуговой разряд. Он возникает только в момент непродолжительного замыкания аналитического искрового промежутка вследствие разряда конденсатора. Протекание этого разряда во времени определяется параметрами колебательного контура (емкостью C , индуктивностью L , сопротивлением R) и состоянием искрового промежутка (рис. 10). С увеличением емкости конденсатора и зарядного напряжения на нем возрастает количество энергии, отдаваемой им в единицу времени при разряде.

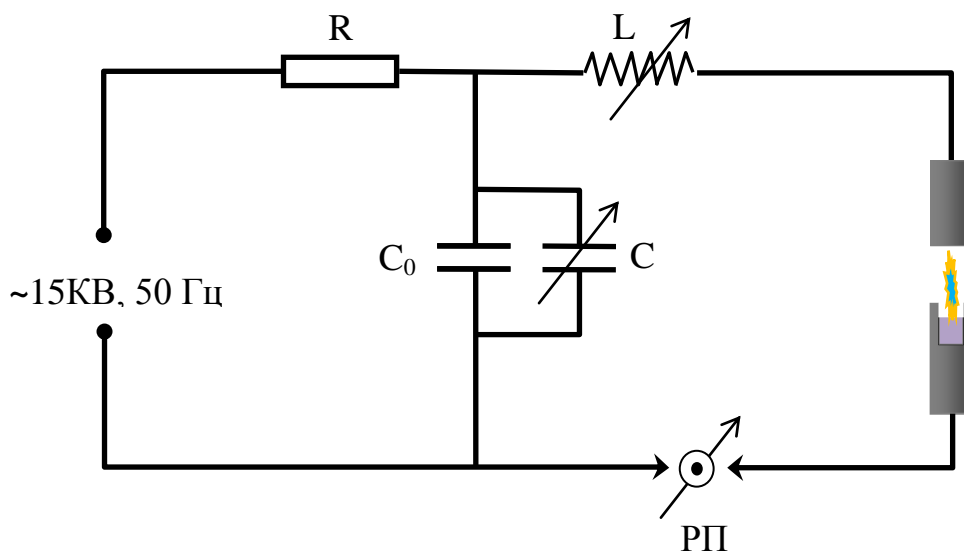


Рис. 10. Схема высоковольтной конденсированной искры

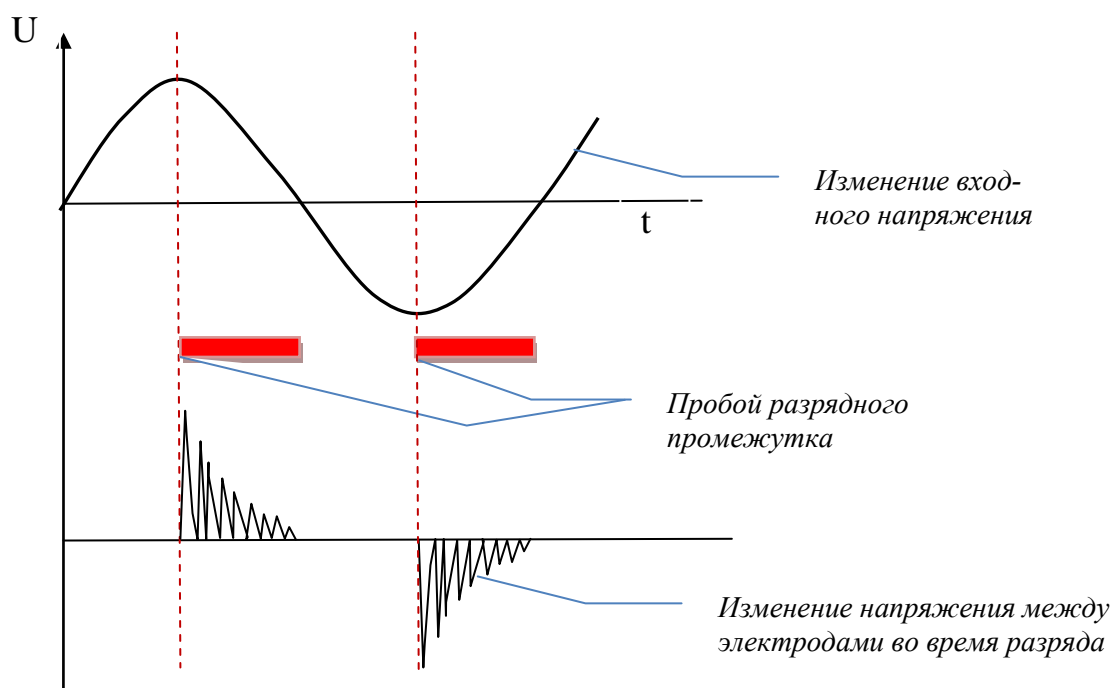


Рис. 11. Изменение напряжения во время работы искрового генератора

С увеличением индуктивности возрастает продолжительность отдельного разряда, и он становится похожим на дуговой. При проведении анализа используют серию одинаковых искровых разрядов, получаемых при управлении

разрядами конденсатора в колебательном контуре. Благодаря этому искра всегда возникает в момент наибольшего напряжения на конденсаторе в течение одного полупериода (рис. 11).

Длительность стадии пробоя равна 10^{-7} – 10^{-8} с, разряда – 10^{-4} с. За это время материал электрода (проба) поступает в разрядный промежуток. Для стабилизации процесса разрядки в схему монтируется дополнительный разрядный промежуток РП, регулирующий стадию пробоя, время которого перестает определяться состоянием разрядного промежутка.

Высоковольтный разряд характеризуется высокой плотностью тока – 10000 – 50000 А/см² и быстрым нарастанием силы тока. Так как сечение токопроводящего канала искры практически не изменяется с ростом силы тока, то плотность тока растет пропорционально силе тока. За счет высокой плотности тока в искровом разряде развивается высокая температура: в канале искры – до 3 – $4 \cdot 10^4$ °К, в периферических областях – до 1000 °К. Сила тока связана с электрическими характеристиками контура. В практической работе силу тока регулируют, изменяя индуктивность.

Искровой разряд по механизму испарения твердой пробы резко отличается от дуговых разрядов. Поступление вещества пробы в разряд происходит во время колебательной стадии в виде парообразных струй, факелов, за счет эрозионных процессов.

В искровом разряде температура значительно выше по сравнению с дуговым. Определяемые элементы находятся в основном в виде ионов, поэтому спектр искрового разряда состоит из ионных линий. Все факторы, влияющие на температуру искры и скорость парообразования, влияют и на интенсивность спектральных линий.

Излучение искры существенно изменяется за время от пробоя искрового промежутка до полного его исчезновения. Это связано с изменением состава и температуры газа, находящегося в искровом промежутке.

То обстоятельство, что излучение искры различно в различных фазах разряда, используется для улучшения метрологических характеристик спектрального анализа, так как для изучения спектра оказывается возможным выбрать такой момент горения разряда, при котором условия проведения конкретного определения наиболее благоприятны.

- Искра является идеальным источником света в спектральном анализе металлов и сплавов при определении средних концентраций. Этот метод широко используется в металлургическом производстве для экспрессного анализа; воспроизводимость результатов анализа около 1 % ($s_r = 0,01$). В искре определяются такие трудно возбудимые элементы, как Р, С, S, галогены.

При возбуждении искрой исследуемые пробы (чаще всего металлы и сплавы) сами являются электродами. Ввиду хорошей воспроизводимости возбуждение искрой используется главным образом в количественном анализе.

4.1.5. Высокочастотная индуктивно - связанная аргоновая плазма

В аналитическом плане представляют интерес безэлектродные высокочастотные разряды при атмосферном давлении. В таких источниках исключаются процессы на электродах и на других поверхностях, которые ограничивают разрядный объем, эффективно возбуждаются спектры практически всех элементов, облегчается введение вещества в плазму.

Высокочастотная индуктивно - связанная аргоновая плазма (ИСП) как источник света в спектральном анализе применяется сравнительно недавно. Для получения плазмы используются, как правило, разряды тороидальной формы, возбуждаемые мощным высокочастотным полем в потоке плазмообразующего газа,двигающегося вдоль оси разряда. Горелки ИСП отличаются по форме, размерам и конфигурации, а также по способу охлаждения стенок горелки, по виду рабочего газа и т. п.

Первые работы по ИСП, опубликованные в 1964 г. (Гринфилд) и 1965 г. (Вэнд и Фассел), показали большие перспективы применения нового источника в практике атомно-эмиссионного анализа. В 70-х годах XX века налаживается серийный выпуск генераторов и спектрометров для нового метода анализа, который был назван методом ИСП - спектрометрии (ИСПС).

Этот источник атомизации обладает высокой воспроизводимостью и позволяет устранить влияние состава пробы на результаты анализа, что обеспечивается достижением температур порядка 6000 - 10000 °К, при которых полностью диссоциирует подавляющее большинство соединений.

Схема горелки высокочастотной индуктивно - связанной аргоновой плазмы

На рис. 12 показана типичная схема горелки высокочастотного плазменного факела. Горелка ИСП состоит из хорошо сцентрированных трубок из кварца. Индукционная катушка 1 соединена с высокочастотным генератором с частотой 27 – 56 МГц и входной мощностью несколько кВт. Плазмообразующий газ аргон поступает с разной скоростью в трубки: внутренний поток 4, несущий аэрозоль определяемого вещества, со скоростью 1 л/мин, промежуточный аксиальный поток 3 – со скоростью около 1 л/мин и внешний 2 – 10 - 20 л/мин. Внешний поток поступает в трубку тангенциально и образует вихри при движении вверх.

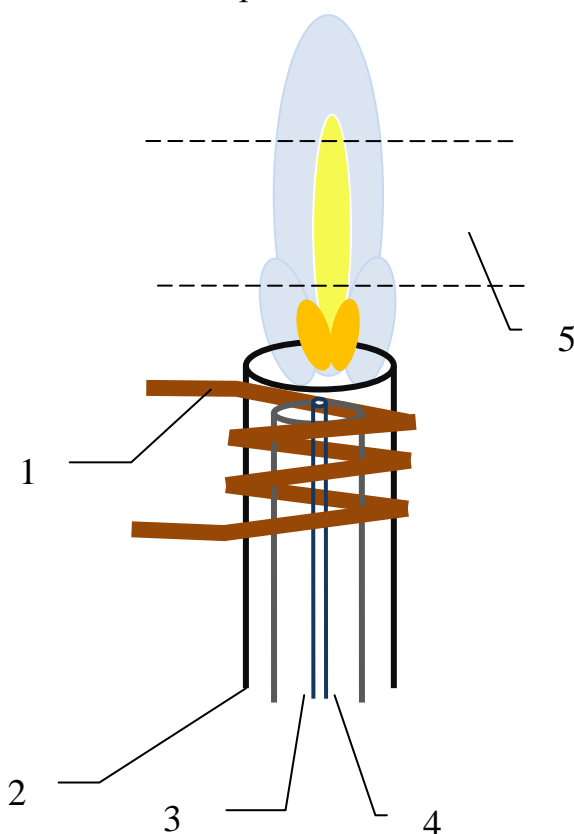


Рис. 12. Горелка ИСП. 1 – индукционная катушка, 2 – изолирующий поток, 3 - промежуточный аксиальный поток, 4 - внутренний поток, несущий аэрозоль определяемого вещества, 5 – зона наблюдения

Первоначально под действием высокочастотной искры происходит ионизация плазмообразующего газа, после этого автоматически включается высокочастотный генератор и создается разряд за счет взаимодействия элек-

ромагнитного поля с текущим газом, электропроводность которого обеспечивается за счет высокой степени ионизации. Плазменный факел выдувается наружу. Горение плазмы поддерживается за счет индукционного разогрева газа. Поток газа, несущий аэрозоль, поступает к основанию плазмы, проходит через тороидальную высокотемпературную зону и образует более холодный факел над яркой плазмой. Для аналитических целей используется факел, который поддерживается на заданной высоте над горелкой с помощью промежуточного аксиального потока. Обычно эта зона расположена в 12 – 20 мм над катушкой индуктора.

Испарение, атомизация пробы и возбуждение спектров испускания

ИСП характеризуется не только крайне высокой температурой плазмы, но и особым способом нагревания пробы. Проба, в основном в виде раствора, подается потоком газа со скоростью 1 л/мин через центральный канал горелки, температура которого мала по сравнению с окружающей плазмой. Поэтому проба разогревается плазмой, находящейся вовне. Только на некотором расстоянии над катушкой распределение температур в факеле плазмы становится аналогичным другим источникам света. Несмотря на высокую температуру факела, в методе ИСПС мало выражены эффекты самообращения и самопоглощения, которые характерны для дуговых и плазменных источников света. Это подтверждается тем, что линейность градуировочных графиков сохраняется в большом интервале порядков (до 4–5).

Введенные в ИСП вещества с низкими потенциалами ионизации влияют на температуру и концентрацию электронов в меньшей степени по сравнению с их влиянием на параметры дугового разряда.

В результате диагностики физических параметров факела ИСП было установлено отсутствие локального термодинамического равновесия, а основным механизмом возбуждения в ИСП является электронный удар. За счет большой концентрации электронов с высокой кинетической энергией степень ионизации введенных в ИСП веществ также высока. Большое значение в процессах ионизации и образования возбужденных частиц могут играть и столкновения атомов анализируемых веществ с атомами аргона в возбужденных метастабильных состояниях, концентрация которых на несколько порядков выше равновесной.

Аналитическое применение

Благодаря промышленному выпуску аппаратуры метод ИСПС (спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) в настоящее время широко применяется для анализа разнообразных материалов.

В основном метод ИСПС разработан для анализа растворов. Их вводят с помощью специальных распылителей, известны методы введения твердых проб, существуют также варианты введения газообразных гидридов для определения мышьяка, теллура, селена, олова и др.

Одна из существенных специфических трудностей при проведении анализа – спектральные наложения на аналитические линии со стороны спектров основ проб. Вследствие неравновесности ИСП при высокой температуре в наблюдаемых спектрах проявляется значительно большее число линий атомов и ионов элементов, чем в спектрах ранее описанных источников (пламя, дуга, искра). Количество новых линий столь велико, что возникла необходимость опубликовать специальные таблицы, содержащие положения линий атомов и ионов, наблюдаемых в спектре испускания ИСП. Для устранения таких спектральных помех используют спектральные приборы с большой разрешающей силой.

Высокочастотная индуктивно - связанная плазма обладает достоинствами пламен и высокотемпературных дуговых разрядов. Большая протяженность факела и относительно малая скорость потока газа создают условия для увеличения времени пребывания частиц элемента в зоне возбуждения. В то же время на интенсивность линии определяемого элемента может оказывать влияние возрастание фона в результате рассеяния света или вследствие процессов ион-электронной рекомбинации.

Оценивая информацию по пределам обнаружения элементов в ИСПС, можно отметить, что при определении щелочных элементов метод намного уступает пламенным источникам атомизации и возбуждения. Пределы обнаружения для тугоплавких металлов близки к таковым в дуговом разряде постоянного тока.

Основные достоинства метода:

- Возможность определения в аргоновой плазме всех элементов, в том числе трудновозбудимых, а также образующих термостойкие соединения.
- Линейность графиков до пяти порядков, что делает этот метод анализа уникальным среди спектральных методов.

- Низкие пределы обнаружения, которые во многих случаях на 1–3 порядка ниже по сравнению с другими источниками.
- Возможность одновременного анализа до 20 – 40 элементов.
- Малый расход анализируемого раствора.
- Автоматизация, компьютерное управление процессом анализа.
- Высокая воспроизводимость ($s_r=0,01-0,03$).
- Высокая точность, что объясняется малой систематической погрешностью за счет мешающих влияний в источнике и высокой стабильностью работы прибора, которая составляет $\pm 1\%$.

4.2. Диспергирование оптического излучения

Излучение, испускаемое источником возбуждения спектров, несет в себе информацию об элементном составе анализируемого образца. Однако извлечь эту информацию можно только после развертывания (диспергирования) спектра или выделения узкого спектрального диапазона, соответствующего аналитической линии определяемого элемента. В методах атомной оптической спектроскопии для решения этих задач используются светофильтры, монохроматоры и полихроматоры.

4.2.1. Светофильтры

Светофильтры (оптические фильтры) – наиболее доступные устройства для выделения некоторого заданного участка спектра широкополосного оптического излучения. Наиболее распространенными являются абсорбционными и интерференционными светофильтрами.

Абсорбционные фильтры (окрашенные стёкла, плёнки) изготавливаются из компонент, полосы селективного поглощения которых, накладываясь, перекрывают достаточно широкий спектральный диапазон, оставляя свободным некоторый заданный участок спектра, который и образует полосу пропускания данного устройства. Абсорбционные светофильтры обычно имеют спектральные ширины полос пропускания в пределах от 30 до 50 нм, поэтому их разрешающая способность невелика.

Принцип действия светофильтров другого типа основан на явлении интерференции. На рис. 13 показано поперечное сечение *интерференционного светофильтра*. Для его изготовления на прозрачную пластинку наносят по-

лупрозрачную пленку из отражающего металла, например, из серебра. Пленку покрывают очень тонким слоем прозрачного материала, например, фторида магния, а затем – снова пленкой серебра.

Каждая серебряная пленка отражает примерно половину падающего на нее излучения и пропускает остальной его поток. Часть падающего потока повторно отражается слоями серебра, но при каждом отражении некоторое количество излучения выходит наружу. Те выходящие лучи, для которых расстояние между серебряными пленками кратно половине длины волны ($k\lambda/2$, где λ – длина волны, $k=1, 2, 3\dots$), усиливаются. Потоки излучения других длин волн интерферируют в слое MgF_2 , поэтому их энергия практически не выходит наружу. Тонкие слои в интерференционных светофильтрах, выпускаемых промышленностью, защищены еще одной прозрачной пластинкой.

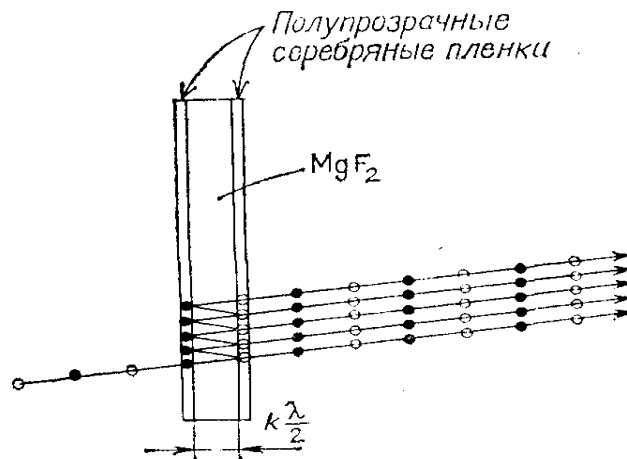


Рис. 13. Схематическое представление интерференционного светофильтра. Светлыми кружками указаны гребни, а темными — впадины волны излучения

Выделяемая интерференционными светофильтрами полоса длин волн значительно уже, а максимальное пропускание гораздо больше, чем у стеклянных светофильтров. Интерференционные светофильтры пропускают потоки излучения многих *порядков* (в соответствии со значениями k). Излучение нежелательных порядков можно отсечь при помощи подходящего поглощающего слоя. Длины волн второго и более высоких порядков видимого излучения находятся в УФ-области, поэтому их легко устранить при помощи стеклянных пластинок.

Интерференционные светофильтры используются для выделения аналитического сигнала в методе эмиссионной фотометрии пламени.

Недостаток светофильтров заключается в отсутствии возможности перестройки по длинам волн. Поэтому в приборах для спектрального анализа используются более сложные устройства – монохроматоры и полихроматоры.

4.2.2. Монохроматоры

Монохроматор – это спектральный прибор для выделения узких участков спектра оптического излучения. Монохроматор состоит (рис. 14) из входной щели 1, освещаемой источником излучения, коллиматора 2, диспергирующего элемента 3, фокусирующего объектива 4 и выходной щели 5. Диспергирующий элемент пространственно разделяет лучи разных длин волн λ , направляя их под разными углами φ , и в фокальной плоскости объектива 4 образуется спектр – совокупность изображений входной щели в лучах всех длин волн, испускаемых источником. Нужный участок спектра совмещают с выходной щелью поворотом диспергирующего элемента; изменяя ширину щели 5, изменяют спектральную ширину $d\lambda$ выделенного участка.

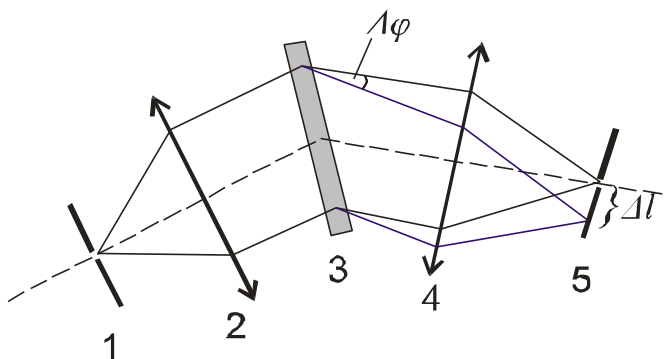


Рис. 14. Общая схема монохроматора: 1 - входная щель, освещаемая источником излучения; 2 - входной коллиматор; 3 - диспергирующий элемент; 4 - фокусирующий объектив выходного коллиматора; 5 - выходная щель

Диспергирующими элементами монохроматора служат дисперсионные призмы и дифракционные решетки. Их угловая дисперсия $D = \Delta\varphi/\Delta\lambda$ вместе с фокусным расстоянием f объектива 4 определяют линейную дисперсию $\Delta l/\Delta f = Df$ ($\Delta\varphi$ - угловая разность направлений лучей, длины волн которых

отличаются на $\Delta\lambda$; Δl – расстояние в плоскости выходной щели, разделяющее эти лучи).

До недавнего времени призмы были дешевле решеток в изготовлении, они обладают большой дисперсией в УФ-области. Однако их дисперсия существенно уменьшается с ростом λ , и для разных областей спектра нужны призмы из разных материалов. Решетки свободны от этих недостатков, имеют постоянную высокую дисперсию во всем оптическом диапазоне и при заданном пределе разрешения позволяют построить монохроматор с существенно большим выходящим световым потоком, чем призмный монохроматор.

Основными характеристиками монохроматора являются: предел разрешения $d\lambda$, т. е. наименьшая разность длин волн, еще различимая в выходном излучении монохроматора, либо его разрешающая способность R , определяемая, как и для любого другого спектрального прибора, отношением $\lambda/d\lambda$.

Объективы монохроматоров (коллиматорный и фокусирующий) могут быть линзовыми или зеркальными. Зеркальные объективы пригодны в более широком спектральном диапазоне, чем линзовые, и, в отличие от последних, не требуют перефокусировки при переходе от одного выделяемого участка спектра к другому, что особенно удобно для ИК- и УФ-областей спектра.

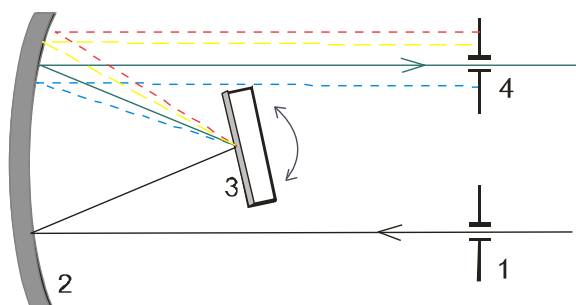


Рис. 15. Монохроматор Эберта (z-образная симметричная схема): 1- входная щель, 2 - сферическое зеркало, 3 - дифракционная решетка, 4 – выходная щель

Из большого количества существующих оптических схем благодаря небольшим габаритам при хороших спектральных характеристиках широкое распространение получили монохроматоры с дифракционной решеткой, изготовленные по схеме Черни – Тернера (рис. 16). Преимущество этой схемы перед монохроматором Эберта заключается в том, что отпадает необходимость в большом вогнутом зеркале 2 (рис. 15), которое заменяется на два зеркала меньшего размера.

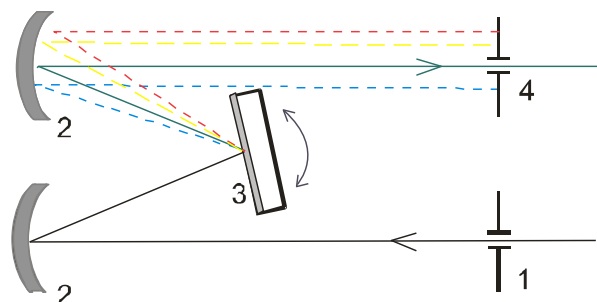


Рис. 16. Монохроматор Черни – Тернера: 1- входная щель, 2 - сферические зеркала, 3 - дифракционная решетка, 4 – выходная щель

4.2.3. Полихроматоры

Полихроматор позволяет проводить одновременное наблюдение многих или даже всех участков спектра, в то время как монохроматоры служат для выделения отдельных узких участков спектра для измерения, а сканирование спектра производится путем поворота диспергирующего элемента или специального зеркала и занимает определенное время.

Полихроматоры бывают двух типов. Первый – это простой монохроматор с несколькими выходными щелями. Выбор нужных длин волн осуществляется изменением положения щелей в плоскости проецирования спектра. Такой тип полихроматоров используется в приборах, которые называются квантометрами. В квантометре у каждой выходной щели помещают детектор излучения, поэтому можно регистрировать отдельно и одновременно каждый выделенный участок спектра.

Полихроматор, называемый спектрометром, является не чем иным, как монохроматором с несколькими выходными щелями. Практически полихроматор (дословно: устройство, дающее много цветов) представляет собой монохроматор, имеющий входную щель, фокусирующую оптику и диспергирующее устройство.

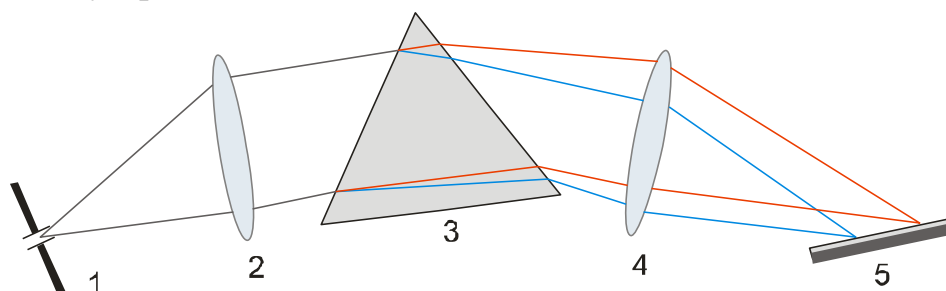


Рис. 17. Оптическая схема спектрографа

Ко второму типу полихроматоров относится спектрограф. В спектрографе отсутствует выходная щель, а вместо этого используется детектор сплошного излучения, такой, как фотографическая пластинка, расположенная в фокальной плоскости. Схема спектрографа изображена на рис. 17. В отличие от спектрометра спектрограф дает непрерывную регистрацию всех участков спектра и поэтому собирает большую информацию за данный промежуток времени. Фактически спектрограф представляет собой спектрометр, обладающий бесконечным числом выходных щелей и детекторов. Однако в спектрографе применяется особый тип детектора, такой, как фотографическая эмульсия, которая способна регистрировать сплошной спектр.

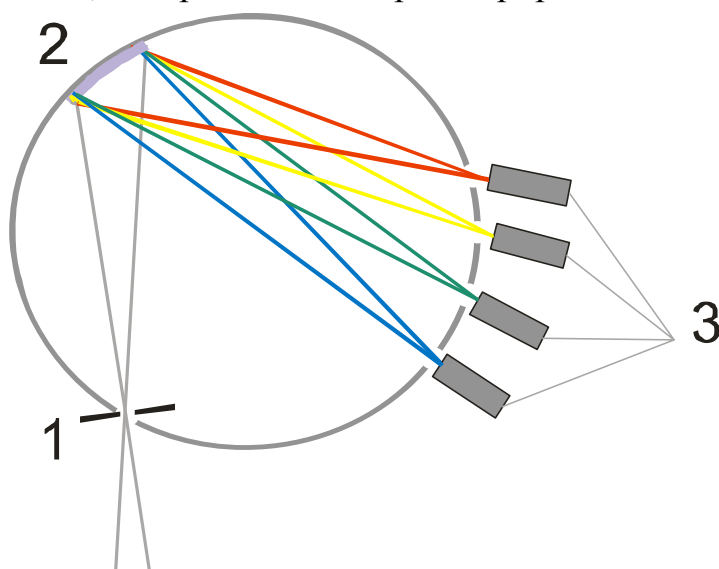


Рис. 18. Полихроматор с вогнутой дифракционной решеткой (круг Роуланда): 1 - входная щель, 2 - дифракционная решетка, 3 - выходные щели и детекторы

Значительное распространение в спектрометрах получили полихроматоры, в которых используются вогнутые дифракционные решетки. У вогнутых решеток штрихи нанесены на вогнутую (обычно сферическую) зеркальную поверхность. Такие решетки выполняют роль как диспергирующей, так и фокусирующей системы, т. е. в отличие от плоских решеток не требуют применения входного и выходного коллиматорных объективов или зеркал. При этом источник света (входная щель) и спектр оказываются расположенными на окружности, диаметр которой равен радиусу кривизны сферической поверхности дифракционной решетки (рис. 18). Этот круг называется кругом Роуланда. В случае вогнутой дифракционной решетки из щели на решетку падает расходящийся пучок света, а после дифракции на штрихах и интерфе-

ренции когерентных пучков образуются результирующие световые волны, сходящиеся на круге Роуланда, где и располагаются интерференционные максимумы, т. е. спектр.

4.3. Детекторы оптического излучения

Приемники оптического излучения - устройства, предназначенные для обнаружения или измерения оптического излучения и основанные на преобразовании энергии излучения в другие виды энергии (тепловую, механическую, электрическую и т. д.), более удобные для непосредственного измерения. В спектрометрах для атомной спектроскопии используются исключительно фотоэлектронные преобразователи.

Детекторы излучения, используемые в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, делятся на две категории: те, которые дают пространственное разрешение, и те, которые его не дают. Человеческий глаз является примером первого типа детекторов; фотоэлемент является примером второго типа. Когда используется первый или второй тип детекторов с одним из селекторов частоты, описанных в предыдущем разделе, это различие выражается соответственно в возможности или невозможности обнаружить одновременно более чем один участок спектра. Например, фотографическая пленка дает пространственное разрешение, т. е. когда ее используют в качестве детектора для полихроматора, она способна одновременно регистрировать несколько участков спектра в широком интервале длин волн.

Другие же детекторы, так же, как и фотоумножители, не дают пространственного разрешения, поэтому их лучше использовать со светофильтром, монохроматором или в качестве одного из нескольких отдельных детекторов в спектрометре.

Детекторы различаются по своей чувствительности, линейности, области спектральной чувствительности, времени срабатывания и стоимости. В идеальном случае каждый детектор должен обладать высокой чувствительностью и линейно реагировать на мощность потока падающего на него излучения. Кроме того, он должен быть чувствительным в равной степени ко всем частотам спектра и быстро срабатывать на изменение уровня падающего излучения. Характеристики основных типов приемников электромагнитного излучения приведены в табл. 2.

В число детекторов включен и человеческий глаз. Хотя человеческий глаз принадлежит к неселективным детекторам, его часто используют при относительно простых качественных определениях (например, при помощи стилоскопа).

Таблица 2. Приемники оптического излучения

Детектор	Область спектральной чувствительности, <i>нм</i>	Время срабатывания, <i>с</i>	Чувствительность
Человеческий глаз	400 – 700	0,1	Умеренная
Вакуумный фотоэлемент	190 – 1100 (зависит от катода)	10^{-9}	Высокая
Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ)	105 – 1100 (зависит от катода)	10^{-8}	Очень высокая
Лавинный фотодиод	450 – 1200	10^{-10}	Умеренная
Фоторезистор (CdS)	400 – 800	0,1	Низкая
Кремниевый фотодиод	350 – 1200	10^{-8}	Высокая
Приборы с зарядовой связью (ПЗС)	<180 – 1000	10^{-8}	Очень высокая

Однако фактически все ранние наблюдения многих важных спектроскопических явлений были проделаны с использованием в качестве детектора человеческого глаза. Примером является открытие Фраунгофером темных линий в солнечном спектре, наблюдение которых привело в дальнейшем к современному аналитическому методу – атомно-абсорбционной спектроскопии.

4.3.1. Фотоэффект

Такие детекторы, как фотоумножитель и вакуумный фотоэлемент, являются превосходными приемниками оптического излучения. Они широко применяются во многих спектральных приборах.

Принцип действия вакуумного фотоэлемента и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) основан на явлении фотоэлектронной эмиссии.

Фотоэлектронная эмиссия (внешний фотоэффект) – испускание электронов твёрдыми телами или жидкостями под действием электромагнитного излучения в вакуум или другую среду. Практическое значение имеет фотоэлектронная эмиссия из твёрдых тел в вакуум, которая была открыта в 1887 г. Герцем.

Ниже приведены основные законы фотоэффекта:

1) Количество эмитируемых электронов (величина фототока) пропорционально интенсивности падающего излучения.

2) Для каждого вещества при определенном состоянии его поверхности, обуславливающим его работу выхода, существует длинноволновая граница фотоэффекта λ_0 , за которой (при $\lambda > \lambda_0$) фотоэффект не наблюдается. Длинноволновой границе λ_0 соответствует пороговая энергия фотонов $h\nu_0$ ($h\nu_0 = c/\lambda_0$). Величина $h\nu_0$ называется работой выхода электрона.

3) Максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов E_e линейно возрастает с частотой ν падающего излучения и не зависит от его интенсивности: $E_e = h\nu - h\nu_0$.

Для применения фотоэлектронной эмиссии в приемниках важнейшее значение имеют два первых закона. Первый закон устанавливает линейность величины фототока и интенсивности падающего излучения. Поскольку интенсивность спектральной линии линейно связана с концентрацией излучающих частиц, аналитический сигнал – фототок также будет связан линейной функцией с концентрацией.

Вторым законом определяется материал, который может служить фотокатодом. Очевидно, что для охвата всего оптического диапазона необходимо использовать металл, имеющий минимальную работу выхода электрона. Ниже приведены значения $h\nu_0$ (в эВ) для некоторых элементов:

Ge	Cu	Fe	Ag	Mn	Li	K	Cs
4,76	4,40	4,31	4,3	3,83	2,38	2,22	1,81

Можно видеть, что низкие значения работы выхода электрона характерны для щелочных металлов, и прежде всего – для цезия. Поэтому фотокатоды для всех фотоэлементов и ФЭУ, работающих в оптической области, изготавливаются из цезия, в который вводятся специальные легирующие добавки (Sb, As, O, Ag и др.) для увеличения квантового выхода (число фотоэлектронов, испускаемых при поглощении одного кванта) и расширения спектральной области приемника.

Фотоэлемент

В вакуумном фотоэлементе (рис. 19) излучение проникает через прозрачное окно и падает на фоточувствительную поверхность (фотокатод). Выбитые в результате этого электроны (фотоэлектроны) направляются в вакууме к положительно заряженному аноду, и в цепи возникает ток. Величина фототока указывает на число выбитых фотоэлектронов и пропорциональна мощности падающего излучения.

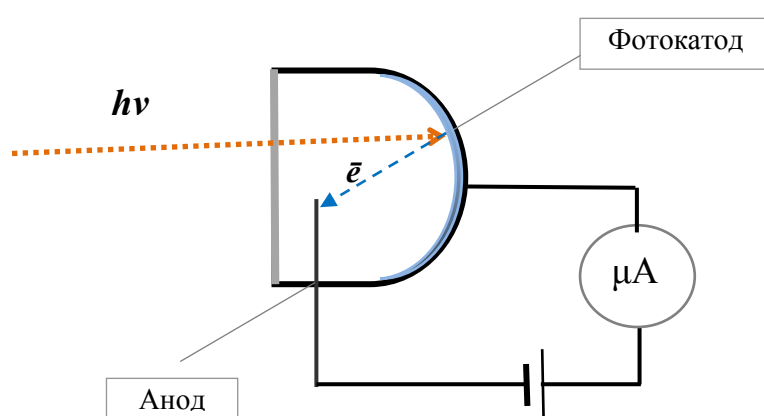


Рис. 19. Вакуумный фотоэлемент

Фотоэлектронный умножитель

Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) – это электронный прибор, в котором ток, возникающий при облучении фотокатода, усиливается с помощью вторичной электронной эмиссии. Он состоит из фотокатода, эмитирующего поток электронов под действием оптического излучения, динодной умножи-

тельной системы, обеспечивающей умножение электронов в результате вторичной электронной эмиссии, и анода - коллектора вторичных электронов (рис. 20).

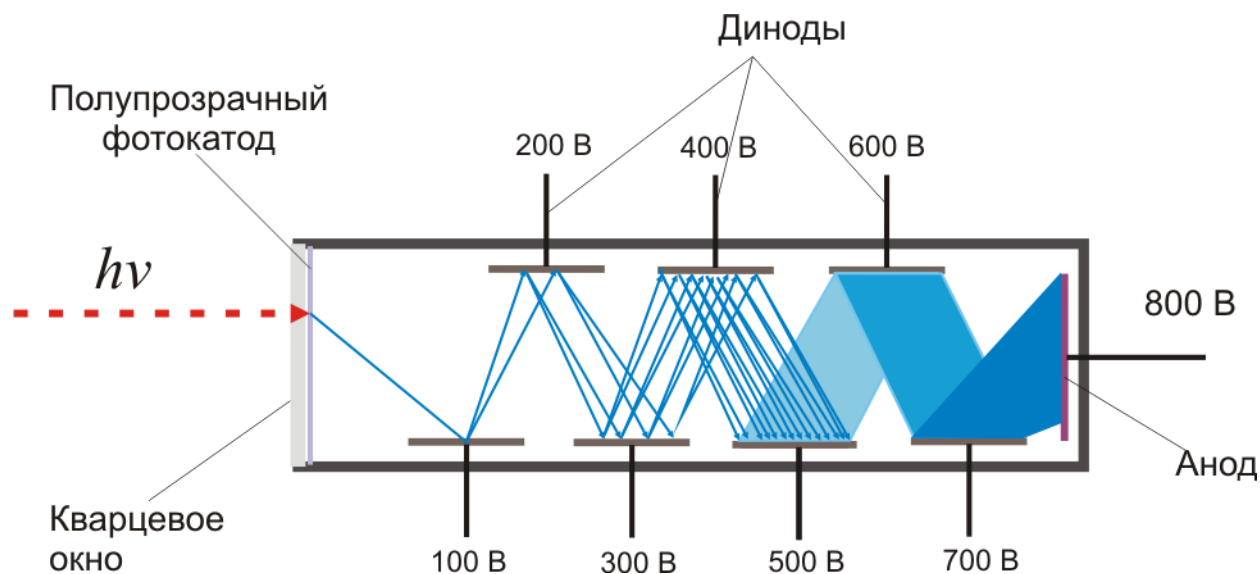


Рис. 20. Устройство фотоэлектронного умножителя

Фотоэлектрон, выбитый из фотокатода, направляется к первому диноду, напряжение на котором более положительно (приблизительно 100 В). Диноды покрыты материалом, испускающим под действием электронного удара вторичные электроны (эффект вторичной электронной эмиссии).

Когда фотоэлектрон (который сильно ускоряется за счет положительного напряжения) попадает на поверхность динода, то несколько вторичных электронов (от 1 до 6) выбиваются из динода. Эти электроны затем устремляются ко второму, третьему, четвертому динодам и т.д., напряжение на каждом из которых соответственно более положительно, чем на предыдущем диноде, причем каждый из них высвобождает несколько вторичных электронов на один падающий электрон. Таким образом, один фотоэлектрон, выбитый из фотокатода, может дать лавину, состоящую из 10^5 – 10^8 электронов у анода. Фотоумножитель гораздо более чувствителен, чем обычный фотоэлемент, и дает возможность в специальных условиях (сильное охлаждение для полного подавления термоэлектронной эмиссии) обнаруживать появление даже одного фотона у фотокатода.

Все большее применение в оптических спектрометрах находят полупроводниковые приемники излучения, в частности фотодиоды. Принцип их действия заключается в том, что облучение p - n перехода, на который подано за-

пирающее напряжение, приводит к образованию носителей заряда. В результате сопротивление переходного слоя уменьшается, вызывая появление тока в цепи. Наиболее широко используются фотодиоды из Ge и Si, а также фотодиоды на основе полупроводниковых соединений InAs, CdSe, InSb и т.д.

4.3.2. Детекторы с пространственным разрешением

Фотографическая эмульсия

До конца прошлого века для регистрации спектров в ультрафиолетовой и видимой областях спектра широко использовались фотографические эмульсии. Поскольку эмульсия обычно закреплена на стекле или пластине, то фактически детектор представляет собой фотографическую пластинку или пленку.

В состав фотоэмульсии входят галогениды серебра – AgBr или AgCl.

При проецировании спектра на фотопластинку, благодаря протеканию фотохимической реакции разложения, на поверхности кристалликов галогенида появляются атомы серебра, число которых пропорционально освещенности и времени экспозиции. В результате возникает так называемое скрытое изображение. Затем пластинку помещают в проявляющий раствор, содержащий восстановитель, например, гидрохинон. Гидрохинон восстанавливает галогениды серебра до металлического серебра. Эта реакция протекает с наибольшей скоростью на тех участках эмульсии, которые подвергались более сильному облучению, поскольку возникшие при облучении атомы серебра являются эффективными катализаторами. После этого изображение «закрепляют» путем обработки эмульсии раствором тиосульфата натрия для удаления оставшегося галогенида серебра (тиосульфат-ион образует прочные водорастворимые комплексы с ионами Ag^+). В итоге получают так называемый негатив, в котором изображение спектральной линии представляет собой темную полосу на поверхности пленки или стеклянной пластинки.

Как было отмечено ранее, использование фотографической эмульсии дает преимущества как для обнаружения участка длин волн, так и для одновременного очень хорошего разрешения небольших интервалов спектра внутри этого участка. Кроме того, фотографическая эмульсия непосредственно интегрирует падающее на нее излучение, т. е. можно обнаружить относительно слабые уровни излучения, если использовать значительно более долгое время экспозиции. Спектр, снятый на эмульсию, можно хранить про-

должительное время, если предприняты соответствующие меры предосторожности. Эти преимущества над селективными детекторами позволяют использовать эмульсии для наблюдения и регистрации любого спектра.

Фотографическое детектирование спектра имеет несколько нежелательных особенностей. Во-первых, поскольку экспозиция, проявление, закрепление и высушивание фотографической эмульсии является долгим процессом, время, необходимое для получения спектра, довольно значительное – обычно от нескольких минут до нескольких часов. Сравните это длительное время с относительно быстрыми временами срабатывания селективных детекторов, приведенными в табл. 2. Во-вторых, даже после того как фотографическая обработка закончена, спектральная информация, присутствующая в эмульсии, должна быть превращена в пропорциональный электрический сигнал, часто с помощью трудоемкой операции, требующей использования микрофотометра. В-третьих, фотографическое детектирование заведомо нелинейно относительно интегральной мощности излучения. Поэтому необходимо калибровать каждую отдельную эмульсию по спектральной чувствительности к излучению, если хотят получить количественные результаты. В-четвертых, хранение фотографической эмульсии на пленках и пластинках ограничено во времени до и после экспозиции. Поэтому требуется либо периодическая повторная калибровка их чувствительности, либо немедленное исследование проявленных пленок или пластинок с помощью микрофотометра.

В связи с этим фотографическую эмульсию не столь часто используют в современных спектральных приборах, за исключением тех случаев, когда становится важным непосредственное интегрирование и регистрация непрерывных спектров.

Приборы с зарядовой связью

С конца XX века происходят революционные изменения в конструкции приборов для оптической спектроскопии. Прежде всего, существенно подешевели дифракционные решетки, улучшились их характеристики. По этой причине в современных спектрометрах призмы в качестве диспергирующих устройств практически не используются.

Бурное развитие технологии полупроводников и компьютерных технологий сделало коммерчески доступными приборы с зарядовой связью (ПЗС) – полупроводниковые детекторы оптического излучения, которые представляют собой двумерные матрицы, состоящие из изолированных друг от друга

фоточувствительных полупроводниковых $p-n$ переходов (пикселей) размерами порядка ≤ 10 мкм. Под воздействием электромагнитного излучения происходит изменение электрического заряда на $p-n$ переходе, пропорциональное интенсивности светового потока и времени экспозиции.

Считывание информации с матрицы осуществляется компьютером. (Аналогичные преобразователи в настоящее время используются для получения изображения в цифровых фотоаппаратах и фотокамерах). К настоящему времени успешно решена проблема низкой чувствительности этих устройств в УФ области спектра. Производимые рядом фирм ПСЗ с обратной засветкой и ПСЗ с виртуальной фазой имеют превосходные характеристики в области 180 – 1000 нм, что позволяет создавать спектрометры, состоящие из полихроматора и линейки ПСЗ для регистрации спектров не только во всем оптическом диапазоне, но и в вакуумной УФ области.

Подробную информацию о принципе действия и устройстве ПСЗ можно найти [здесь](#).

5. Эмиссионная фотометрия пламени (пламенная фотометрия)

Эмиссионная фотометрия пламени (ЭФП) – метод количественного элементного анализа, основанный на измерении интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого атомным паром определяемого элемента в пламени.

Это один из старейших методов количественного элементного анализа по атомным спектрам испускания. Пробы на окрашивание пламени, введенные в аналитическую практику еще Бунзеном и Кирхгофом, впервые были использованы в спектрографии в 1879 г. Гюи, который, распыляя растворы, содержащие ионы металлов, сжатым воздухом, вводил аэрозоль в пламя светильного газа и фотографировал спектры.

Прежде всего ЭФП является незаменимым методом определения щелочных металлов – лития, натрия, калия, рубидия, которые, благодаря низким значениям энергии возбуждения, имеют в спектрах резонансные линии в видимой области спектра. Эти линии проявляют высокую интенсивность даже в таких низкотемпературных атомизаторах, как пламя метан-воздух и пропан-бутан – воздух. С хорошими метрологическими характеристиками в пламени ацетилен-воздух можно определять и щелочноземельные металлы – магний, кальций, стронций и барий. Применение ЭФП для определения дру-

гих элементов в настоящее время признается нецелесообразным из-за высоких пределов обнаружения и наличия спектральных и химических помех.

В методе эмиссионной фотометрии пламени должна наблюдаться линейная зависимость между концентрацией определяемого элемента и интенсивностью светового потока (см. разд. 3.1.). Однако на практике часто линейность наблюдается только в определенном диапазоне концентраций (рис. 21).

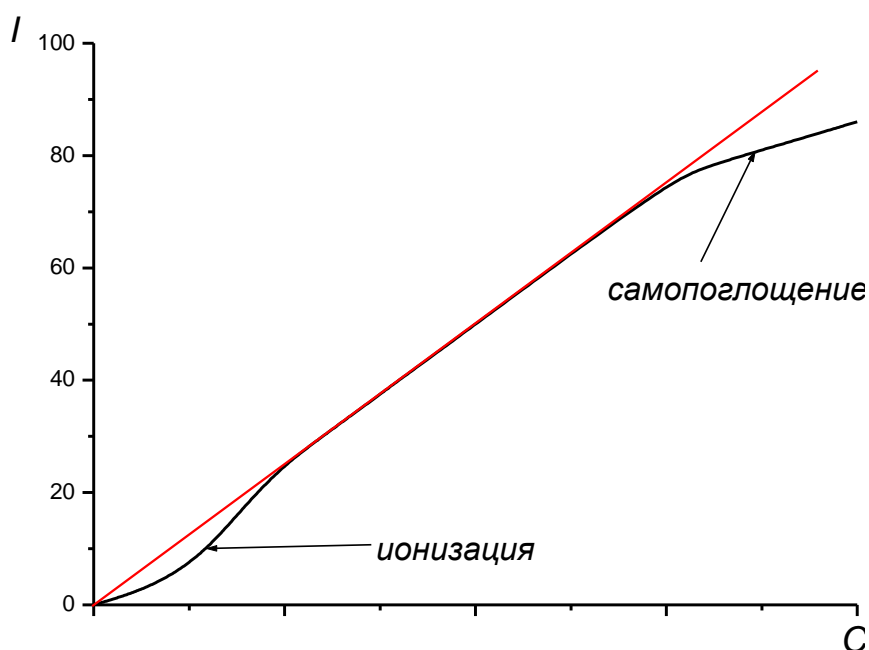


Рис. 21. Зависимость интенсивности светового потока от концентрации определяемого элемента в методе эмиссионной фотометрии пламени

При низких концентрациях величина аналитического сигнала может оказаться ниже теоретического значения из-за процесса ионизации, особенно для элементов с низкими значениями энергии ионизации при использовании высокотемпературных пламен.

В области высоких концентраций отрицательные отклонения от линейности связаны с процессом самопоглощения: излучение, испускаемое атомами определяемого элемента в наиболее горячей, центральной, зоне пламени, поглощается атомами этого же элемента, которые находятся в перифериче-

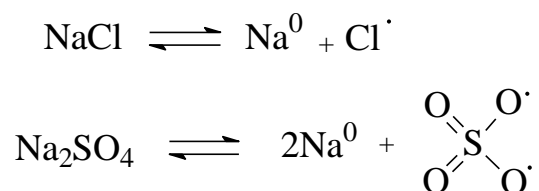
ской, «холодной», зоне пламени. Кроме того, возможны и другие типы помех и мешающих влияний, которые будут рассмотрены ниже.

5.1. Особенности возбуждения спектров в пламени. Помехи

Введение аэрозоля анализируемого раствора в пламя сопровождается сложными физико-химическими процессами (рис. 21).

При попадании частицы аэрозоля в пламя сначала происходит испарение воды с образованием твердой частицы, содержащей все вещества, которые находились в исходном растворе. В высокотемпературной зоне пламени эти частицы испаряются, образуя молекулы солей. Поскольку время пребывания частиц в пламени невелико (порядка нескольких миллисекунд), эти два процесса должны протекать быстро. Этого можно добиться только путем уменьшения размеров аэрозольных частиц, для чего необходимо выбрать оптимальные условия работы пневматического распылителя (диаметр капилляра, давление газа-окислителя).

Под воздействием высокой температуры пары солей распадаются с образованием атомного пара. Важно отметить, что в отличие от растворов диссоциация солей сопровождается образованием нейтральных частиц, а не атомов:



Возникновение аналитического сигнала происходит за счет термического возбуждения атомов и последующего испускания кванта электромагнитного излучения (процесс 4 на рис. 21).

5.1.1. Помехи в методе эмиссионной фотометрии пламени

Как и в других физических методах анализа, в ЭФП наблюдается воздействие различных факторов на величину аналитического сигнала, способное повлиять на правильность полученных результатов.

Помехи, приводящие к искажению аналитического сигнала, можно разделить на 3 типа: инструментальные (аппаратные), физико-химические и спектральные.

Инструментальные помехи

Инструментальные помехи связаны с неправильной работой отдельных узлов используемого прибора. Например, нестабильная работа компрессора, подающего сжатый воздух в горелку пламенного фотометра, вызывает изменение скорости распыления раствора, а также влияет на температуру пламени. Нелинейная зависимость выходного тока прибора от интенсивности светового потока может быть связана с неисправностью приемника излучения и электронного усилителя.

Физико-химические помехи

Физико-химические помехи обусловлены влиянием химического состава исследуемого раствора на диспергирование и процессы, протекающие в пламени.

Ниже приведены уравнения для расчета скорости распыления и среднего диаметра образующихся аэрозольных частиц при работе пневматического распылителя.

Согласно закону Пуазейля скорость засасывания раствора пробы F ($\text{см}^3/\text{с}$) равна:

$$F = \frac{10^6 \pi r^4 \Delta P}{8 \eta L} \quad (28)$$

Здесь ΔP – перепад давления по длине капилляра, Па ; r – радиус капилляра, м ; η – вязкость распыляемого раствора, $\text{Па} \cdot \text{с}$; L – длина капилляра, м .

Важной характеристикой качества образующегося аэрозоля является средний диаметр капель. Его можно оценить с помощью эмпирического соотношения:

$$d = \frac{585}{u} \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\rho}} + 507 \left(\frac{0.1 \eta}{\sqrt{\rho \sigma}} \right)^{0.45} \cdot \left(\frac{1000 F}{V} \right)^{1.5} \quad (29)$$

где u – скорость потока распыляющего газа, $\text{м}/\text{с}$; σ – поверхностное натяжение, $\text{Н}/\text{м}$; η – коэффициент вязкости раствора, $\text{Па} \cdot \text{с}$; ρ – плотность раствора, $\text{г}/\text{см}^3$; F и V – расходы объемов раствора и газа в единицу времени, $\text{см}^3/\text{с}$.

Из этих соотношений следует, что повышение вязкости раствора понижает скорость распыления, а диаметр аэрозольных частиц зависит от вязкости, поверхностного натяжения и плотности раствора.

Если анализируемый раствор содержит соединения, заметно изменяющие одно из этих свойств (высокие концентрации кислот и солей, поверхностно-активные вещества, органические растворители), неизбежно возникнут различия в показаниях прибора при фотометрировании исследуемого и эталонного водного раствора с точно такой же концентрацией определяемого элемента. Например, в растворах, содержащих сахарозу и глицерин, аналитический сигнал понижается из-за повышения вязкости.

Свести к минимуму погрешности, возникающие на стадии диспергирования, можно следующими способами.

Во-первых, путем фотометрирования по возможности разбавленных водных растворов, в которых содержание матричных компонентов не превышает 1 г/л. Однако этот прием нельзя применять в тех случаях, когда содержание определяемого металла в объекте невелико.

Во-вторых, использованием эталонных растворов, содержащих такие же концентрации матричных компонентов, что и исследуемые. Однако этот способ неприменим, если макрокомпонентный состав объекта неизвестен.

Наиболее надежным способом является третий - применение метода добавок, поскольку в этом случае все исследуемые растворы идентичны по химическому составу и различаются только содержанием определяемого элемента.

5.1.2. Влияние химического состава раствора на процессы испарения, термической диссоциации и атомизации

Процесс атомизации в пламени имеет сложную природу и подвержен влиянию различных физико-химических процессов (рис. 22). Поскольку время пребывания частицы в высокотемпературной зоне пламени невелико – около 10^{-3} , необходимо, чтобы процесс превращения аэрозоля в атомный пар протекал с высокой скоростью.

При попадании в пламя частицы аэрозоля быстро теряют растворитель, превращаясь в твердые частицы, которые содержат все растворенные в анализируемом растворе вещества.

Скорость и полнота протекания следующей стадии (испарение твердых частиц) зависят от химического состава пробы и подвержены различным влияниям. Некоторые компоненты пробы могут препятствовать испарению определяемого элемента преимущественно по двум механизмам:

- блокировка — физическое по своей природе влияние, связанное с понижением скорости испарения определяемого элемента в присутствии большого избытка матрицы;
- образование труднолетучего соединения определяемого и мешающего компонента.

Кроме того, необходимо учесть и помехи, возникающие непосредственно в газовой фазе:

- образование термически устойчивых оксидов и карбидов;
- ионизация атомов определяемого элемента.

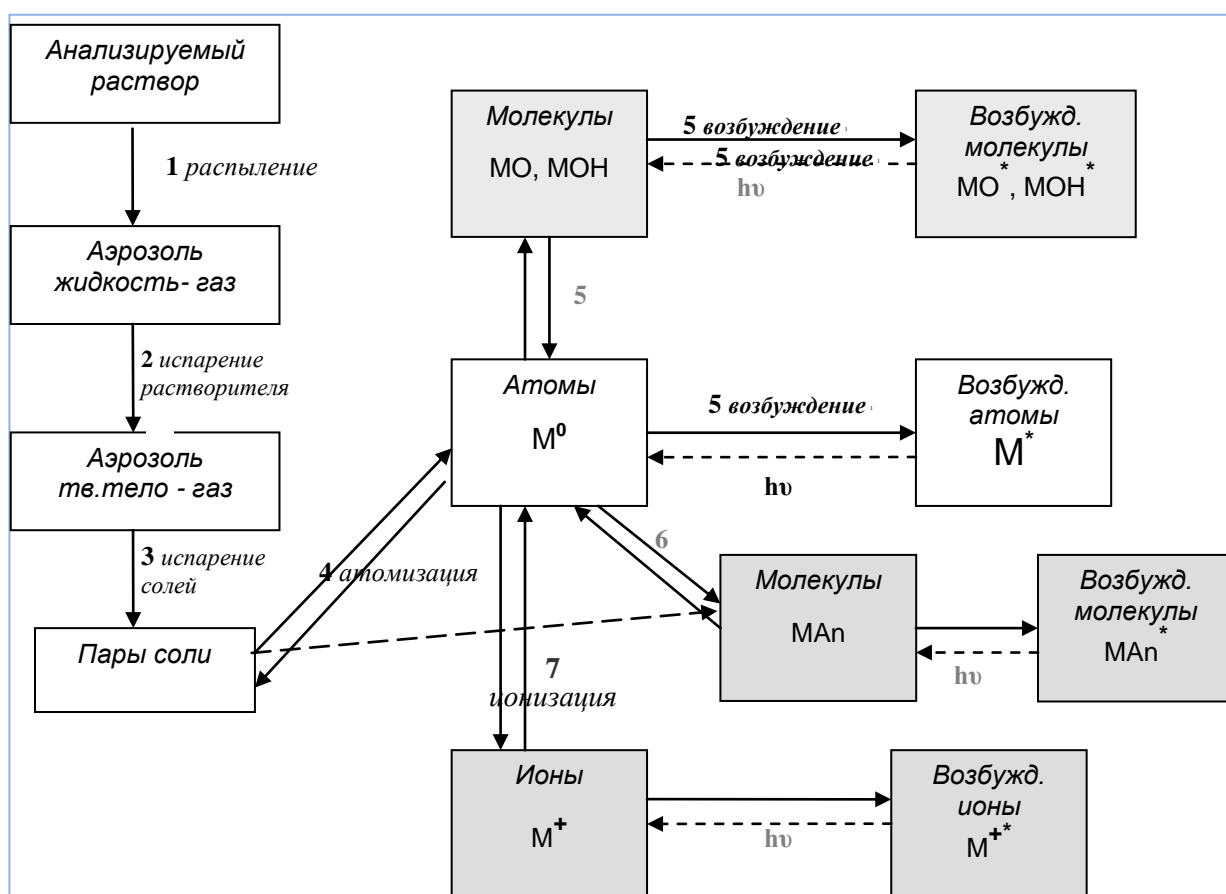


Рис. 22. Физико-химические процессы в пламени

Блокировка проявляется при распылении растворов с высоким содержанием растворенных солей и связана с замедлением испарения определяемого элемента из частиц сухого аэрозоля в присутствии компонентов матрицы. Как правило, скорость испарения и, следовательно, чувствительность определения понижаются по сравнению со стандартными растворами. Например, при определении легко атомизирующихся элементов в растворах, содержа-

щих высокие концентрации (более 0,1 М) алюминия, образуется нелетучий Al_2O_3 , и чувствительность понижается из-за затрудненного испарения определяемых элементов из частиц сухого аэрозоля.

Блокировку можно в значительной степени подавить введением в анализируемый раствор кислот - соляной, хлорной, уксусной, азотной, а также раствора аммиака, так как их соли сравнительно легколетучи. Наоборот, в присутствии нелетучих серной и ортофосфорной кислот, а также едких щелочей допустимая концентрация матрицы значительно ниже.

Эффект блокировки можно скомпенсировать уравниванием концентрации макрокомпонентов в пробах и стандартных растворах, а также применением метода добавок.

Химические влияния проявляются в тех случаях, когда в исходном растворе содержались анионы, образующие нелетучие соли с определяемым элементом. Очень сильное влияние на атомизацию щелочноземельных элементов оказывают фосфат-, силикат-ионы, а также бор, алюминий, титан, цирконий, молибден, вольфрам. Это объясняется образованием в пламени термически устойчивых солей и смешанных оксидов – $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$, MSiO_3 , MTiO_3 , MZrO_3 , $\text{MO} \cdot \text{VO}_3$, где $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Такое мешающее влияние в меньшей степени проявляется при использовании высокотемпературных пламен. Для устранения помех, связанных с образованием труднолетучих солей, широко используются освобождающие спектральные буферы.

Образование оксидов – неизбежный процесс в пламени при атомизации элементов, проявляющих высокое сродство к кислороду. Например, кальций в пламенах метан – воздух или пропан-бутан – воздух преимущественно находится в виде оксида, поэтому определение этого элемента проводят не по атомной, а по молекулярной эмиссионной линии.

Как следует из [уравнения Саха](#), степень ионизации элемента в газообразном состоянии зависит от энергии ионизации, температуры и концентрации электронов. В пламени заметно ионизируются только тяжелые щелочные и щелочноземельные металлы. Для понижения степени ионизации определяемого элемента можно использовать низкотемпературные пламена или вводить в раствор ионизационные буферы, которые повышают концентрацию электронов в пламени.

Спектрохимические буферы

Спектрохимические буферы используют в методе эмиссионной фотометрии пламени и атомно-абсорбционной спектроскопии для подавления нежелательных процессов, протекающих в пламени или других устройствах получения атомного пара.

■ Существуют следующие типы буферов:

- освобождающие буферы – содержат соли, которые связывают мешающие элементы в термодинамически более устойчивые соединения (например, соли лантана связывают фосфаты, алюминаты, силикаты и препятствуют образованию в пламени соответствующих солей щелочноземельных элементов);
- ионизационные буферы – соли рубидия, цезия и калия, повышают концентрацию электронов в пламени, тем самым подавляют ионизацию других элементов;
- испаряющие буферы – повышают летучесть матрицы или определяемого элемента, предотвращая блокировку. Например, введение HBF_4 повышает летучесть кремния, способствует быстрому испарению силикатов;
- защитные буферы – соединения, предотвращающие образование труднолетучих соединений путем химического связывания атомов определяемого элемента. Например, ЭДТА, образуя в растворе комплекс с кальцием, который легко атомизируется, предотвращает образование труднолетучего фосфата.

5.1.3. Пламенные фотометры

В методе ЭФП используются простейшие спектральные приборы – пламенные фотометры, которые в десятки раз дешевле приборов, используемых в других химико-спектральных методах.

Упрощенная схема такого прибора приведена на рисунке 23.

Наибольшее распространение получили пламенные фотометры, в которых используются горелки предварительного смешения с пневматическим распылителем. Вогнутое зеркало служит для увеличения светового потока, направляемого к приемнику излучения.

Диафрагма, расположенная после горелки, позволяет выделять излучение от определенных участков пламени. Выделение аналитической спек-

тральной линии осуществляется интерференционными светофильтрами, закрепленными на специальном барабане. Вращением барабана на пути светового потока устанавливается нужный светофильтр.

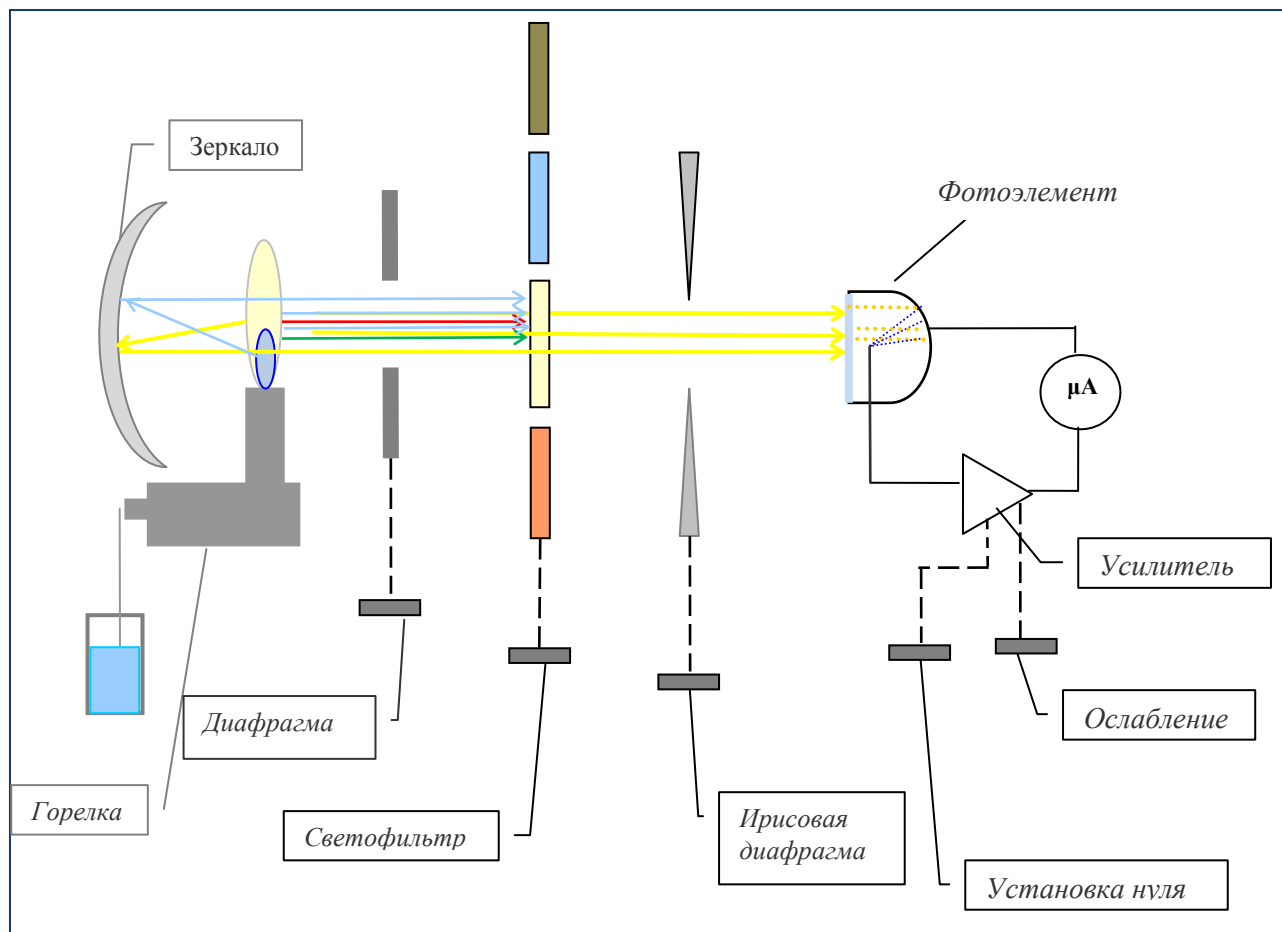


Рис. 23. Блок – схема пламенного фотометра

Приемником излучения в пламенных фотометрах, как правило, служит вакуумный фотоэлемент, но в ряде моделей, выпускаемых в последнее время, для этой цели используются полупроводниковые фотодиоды.

Фототок усиливается электронным блоком и измеряется миллиамперметром. Стрелку показывающего прибора устанавливают на нулевое значение переменным резистором «Установка нуля» при фотометрировании раствора, не содержащего определяемый элемент.

Ирисовая диафрагма служит для установления “размаха шкалы” прибора. Например, при построении градуировочной зависимости по эталонному раствору с максимальной концентрацией изменением отверстия диафрагмы стрелку отсчетного устройства устанавливают на край шкалы. Переключа-

тель «Ослабление» ступенчато изменяет коэффициент усиления электронного блока, т.е. повышает или понижает чувствительность прибора.

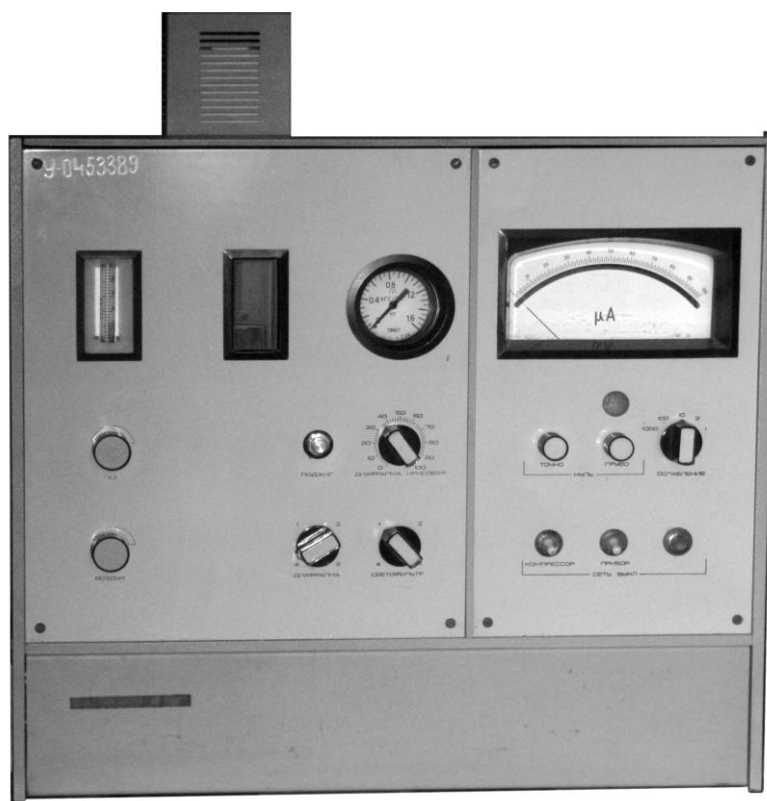


Рис. 24. Пламенный фотометр ПФМ

По такой “классической” схеме изготовлено большинство пламенных фотометров, в том числе ПФМ У4.2. Источником возбуждения спектра служит пламя (пропан бутан – воздух или ацетилен – воздух).

Прибор рассчитан на определение следующих элементов: натрия (Na), кальция (Ca), калия (K), стронция (Sr), лития (Li), рубидия (Rb), цезия (Cs), бария (Ba), бора (B), хрома (Cr), марганца (Mn) и магния (Mg).

Пламенный фотометр может использоваться в медицине, пищевой промышленности, силикатной промышленности, сельском хозяйстве, металлургической, химической и других отраслях народного хозяйства, в научно-исследовательских институтах и лабораториях, где нужно производить анализ растворов, содержащих вышеуказанные элементы. Для выделения из пламени различных участков спектра в приборе использованы интерференционные светофильтры, характеристики которых приведены ниже:

Эле- менты	Na	Ca	Li	K	Sr,Cs	Rb	Ba	B	Cr	Mn	Mg
λ_{\max} , нм	589	620	671	766	460	780	493	545	520	403	383
$\Delta\lambda$, нм	10	10	12	10	12	10	12	12	12	12	12

λ_{\max} – длина волны, соответствующая максимуму пропускания светофильтра; $\Delta\lambda$ – полуширина кривой пропускания светофильтра.

Прибор комплектуется интерференционными светофильтрами для анализа четырех элементов – Na, K, Ca, Li. Светофильтры для анализа других элементов поставляются по особому требованию заказчика.

Чувствительность прибора по отдельным элементам должна быть не менее:

Химический элемент	Горючая смесь	Na	Ca	Li	K	Sr	Rb	Cs	Ba	Cr	Mn	Mg
Чувствительность (мг/л)/дел.	п-б/в	0,0025	0,3	0,01	0,01	5	0,03	20	4,0,о	3,0	2,0	10
	а/в	0,005	0,03	0,0025	0,03	1,0	0,5	25	4,0	3,0	2,0	10

Приемником излучения служит фотоэлемент Ф-9. Измерительным прибором – микроамперметр М-907 на 100 мкА (100 делений).

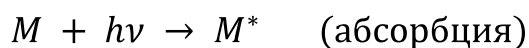
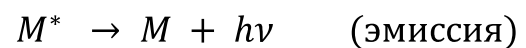
Кратность ослабления сигнала усилителя: 1; 2; 10; 100; 1000.

Расход исследуемой жидкости: 0,1 см³/с.

6. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС, AAS)

ААС – это метод количественного элементного анализа, основанный на измерении поглощения атомным паром монохроматического излучения, энергия кванта $h\nu$ которого соответствует резонансному переходу в атомах определяемого элемента.

Если в эмиссионной спектроскопии возникновение аналитического сигнала обусловлено переходом электрона с возбужденного энергетического уровня на нижележащий уровень с испусканием кванта электромагнитного излучения, то в абсорбционных методах измеряется ослабление светового потока, связанного с поглощением кванта и переходом атома на возбужденный уровень:



В аналитическую практику метод был введен благодаря работам австралийского физика Алана Уолша в середине 50-х годов прошлого века, хотя теоретические предпосылки для создания метода ААС были известны уже в конце XIX века.

Еще в 1802 г. У. Г. Волластон обнаружил в спектре Солнца черные (абсорбционные) линии. Однако описал он свое открытие небрежно, и сам им не заинтересовался.

В 1814 г. Й. Фраунгофер вновь обнаружил черные линии в солнечном спектре.

Изучая диспергирование света различными призмами, Фраунгофер установил, что границы получаемых при этом спектров недостаточно отчетливы. Он повторил опыт, используя в качестве источника света свечу, и обнаружил, что между красной и желтой областями спектра имеется яркая линия (резонансный дуплет атомов натрия). Исследователь решил применить эту линию при измерении показателя преломления, но, повторяя опыт с солнечным светом, обнаружил на ее месте черную линию. Фраунгофер сконструировал прибор для исследования спектра. Он нашел большое число черных линий и доказал, что они входят в солнечный спектр, а не появляются вследствие несовершенства прибора. Фраунгофер составил диаграмму линий.

В лабораторных условиях абсорбционные линии в атомных спектрах впервые наблюдал Г. Кирхгоф. В 1859 г. он описал «обращение спектров».

Этим термином он назвал следующее явление: окрашенные линии исчезают из спектра, замещаясь на черные, если свет от источника сплошного излучения проходит через атомный пар. Появление черных линий в солнечном спектре он объяснял поглощением излучения газами, окружающими раскаленное ядро Солнца.

Таким образом, к началу XX в. была установлена природа атомных абсорбционных спектров. Их использовали в качественном анализе, а также в астрофизике – для установления химического состава звезд.

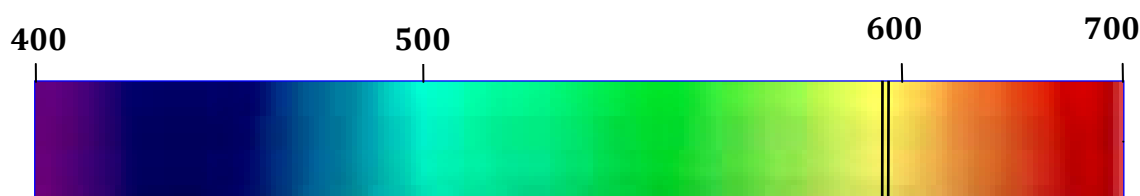


Рис. 25. Абсорбционный спектр атомного пара натрия в видимой области. Сравните с эмиссионным спектром этого же элемента (рис. 2 на стр. 6)

Однако потребовалось еще более полувека для внедрения метода ААС в аналитическую практику, хотя достоинства этого метода количественного анализа были очевидны. Прежде всего, абсорбционные спектры содержат значительно меньшее число интенсивных линий. Поскольку даже при температурах более 3000 °С заселенность возбужденных уровней ничтожно мала, в спектрах поглощения атомов проявляются только резонансные линии, связанные с переходом электрона с основного состояния (рис. 25). Вследствие этого метод ААС обладает значительно более высокой селективностью по сравнению с эмиссионными методами.

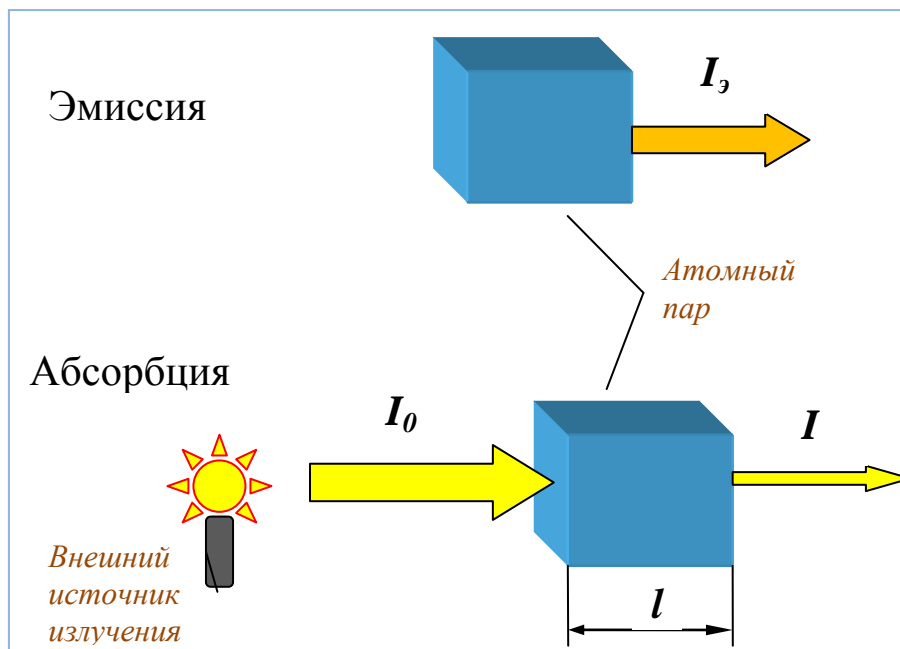
Основная проблема, которую не удавалось решить в течение долгого времени, – это создание недорогой аппаратуры для измерения поглощающей способности атомного пара. Причины этого рассмотрены ниже.

6.1. Особенности поглощения оптического излучения атомным паром

6.1.1. Основной закон светопоглощения

И в эмиссионных, и в абсорбционных методах спектрального анализа о концентрациях определяемого элемента судят по интенсивности электромагнитного излучения.

Однако если в первом случае измеряется световой поток, испускаемый атомным паром, то во втором – на приемник излучения поступает световой поток, излучаемый специальным источником, интенсивность которого ослабевает при прохождении через атомный пар:



Если в эмиссионной спектрометрии существует линейная зависимость между I_{λ} и концентрацией, то в ААС интенсивность светового потока I , прошедшего через атомный пар, зависит от I_0 и связана с концентрацией определяемого элемента более сложной зависимостью.

В абсорбционной спектрометрии оперируют величинами, характеризующими способность вещества поглощать электромагнитное излучение.

Пропускание – это доля излучения, прошедшего через объект, его выражают в относительных единицах или процентах:

$$T = \frac{I}{I_0}; \quad T\% = 100 \frac{I}{I_0} \quad (30)$$

Оптическая плотность A – это отрицательный логарифм пропускания:

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg T = 2 - \lg T\% \quad (31)$$

В соответствии с основным законом светопоглощения (закон Бугера – Ламберта – Бера) величина оптической плотности линейно связана с концентрацией поглощающих C частиц и толщиной поглощающего слоя l :

$$A = klC \quad (32)$$

Коэффициент поглощения k в ААС является эмпирической величиной, зависит от многих факторов и остается постоянным только в определенных условиях.

6.1.2. Правила Уолша

Уолш сформулировал два правила, соблюдение которых необходимо для измерения сигнала атомной абсорбции:

- 1) Длина волны максимального поглощения атомного пара должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника.
- 2) Ширина спектральной линии поглощения атомных паров должна быть, по крайней мере, в два раза больше ширины линии испускания источника.

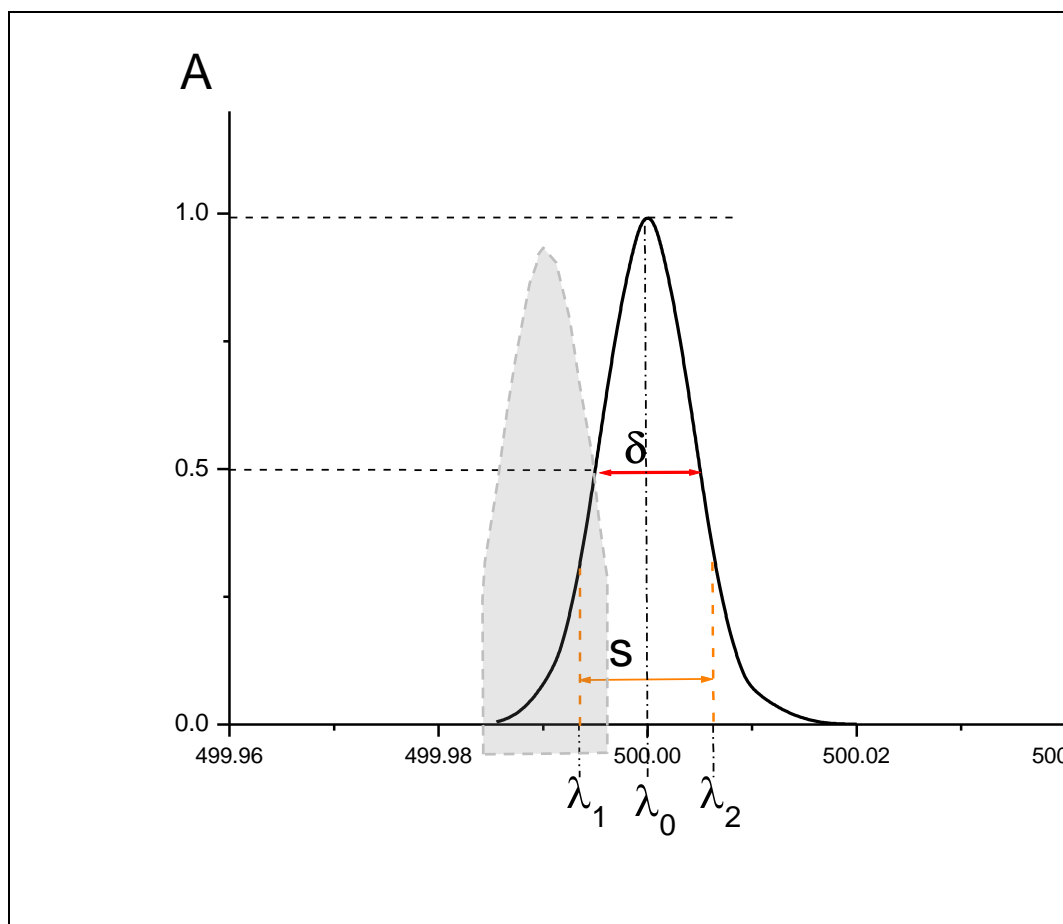


Рис. 26. Контур спектральной линии ($A_0 = 1,00$, $\lambda_0 = 500,00$ нм, $\delta = 0,01$ нм)

Рассмотрим необходимость соблюдения этих правил на следующем примере. Пусть имеется отдельная абсорбционная линия с длиной волны λ_0 и

шириной $\delta = 0,01$ нм (рис. 26), профиль которой описывается функцией Гаусса:

$$A = A_0 \exp \left[-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{(1/2\delta)^2} \ln 2 \right] \quad (33)$$

Совершенно очевидно, что величина оптической плотности A будет иметь максимальное значение, если измерение оптической плотности проводить при длине волны, точно совпадающей с λ_0 , отклонение от λ_0 даже на 0,02 нм приведет практически к нулевому значению A . Это суть первого правила Уолша.

Таким образом, для достижения максимальной чувствительности измерение оптической плотности надо проводить при длине волны, в точности соответствующей максимальному значению оптической плотности λ_0 .

Однако монохроматоры пропускают излучение с определенной шириной интервала s , поэтому на приемник излучения поступает не строго монохроматическое излучение, а интервал длин волн от λ_1 до λ_2 , следовательно, измеряемая величина оптической плотности будет равна усредненному по интервалу s значению A :

$$A_{\text{изм}} = \left(A_0 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{(1/2\delta)^2} \ln 2 \, d\lambda \right) / s \quad (34)$$

В результате возникает погрешность: с увеличением отношения δ/s величина $A_{\text{изм}}$ стремится к нулю (табл. 3, рис. 27). При соблюдении второго правила Уолша ($\delta/s \leq 0,5$) измеренная величина оптической плотности окажется больше 0,95, т.е. ошибка измерения A не превысит 5%.

Основная проблема создания спектрометров для ААС заключалась в необходимости получения достаточно интенсивного, стабильного во времени пучка монохроматического излучения I_0 с интервалом $s \leq 0.005$ нм, длина волны которого совпадает с λ_0 резонансной линии определяемого элемента.

Наиболее простой способ решения этой задачи – использование источника излучения с непрерывным спектром (например, лампы накаливания) и последующая монохроматизация его излучения. Однако до недавнего времени создание коммерчески доступного спектрометра, работающего по такому принципу, было невозможно.

Таблица 3. Влияние протяженности s на величину измеренной оптической плотности $A_{\text{изм}}$ ($\delta = 0,01$ нм, $A = 1,00$), рассчитано по уравнению 34.

s , нм	δ/s	$A_{\text{изм}}$	s , нм	s/δ	$A_{\text{изм}}$
0.001	0.1	0.998	0.02	2	0.522
0.002	0.2	0.991	0,03	3	0.355
0.003	0.3	0.980	0.04	4	0.266
0.004	0.4	0.964	0.5	5	0.212
0.005	0.5	0.945	0.06	6	0.177
0.006	0.6	0.922	0.1	10	0.106
0.008	0.8	0.870	0.2	20	0.053
0.01	1	0.810	0.4	40	0.026
0.015	1.5	0.655	1	100	0.010

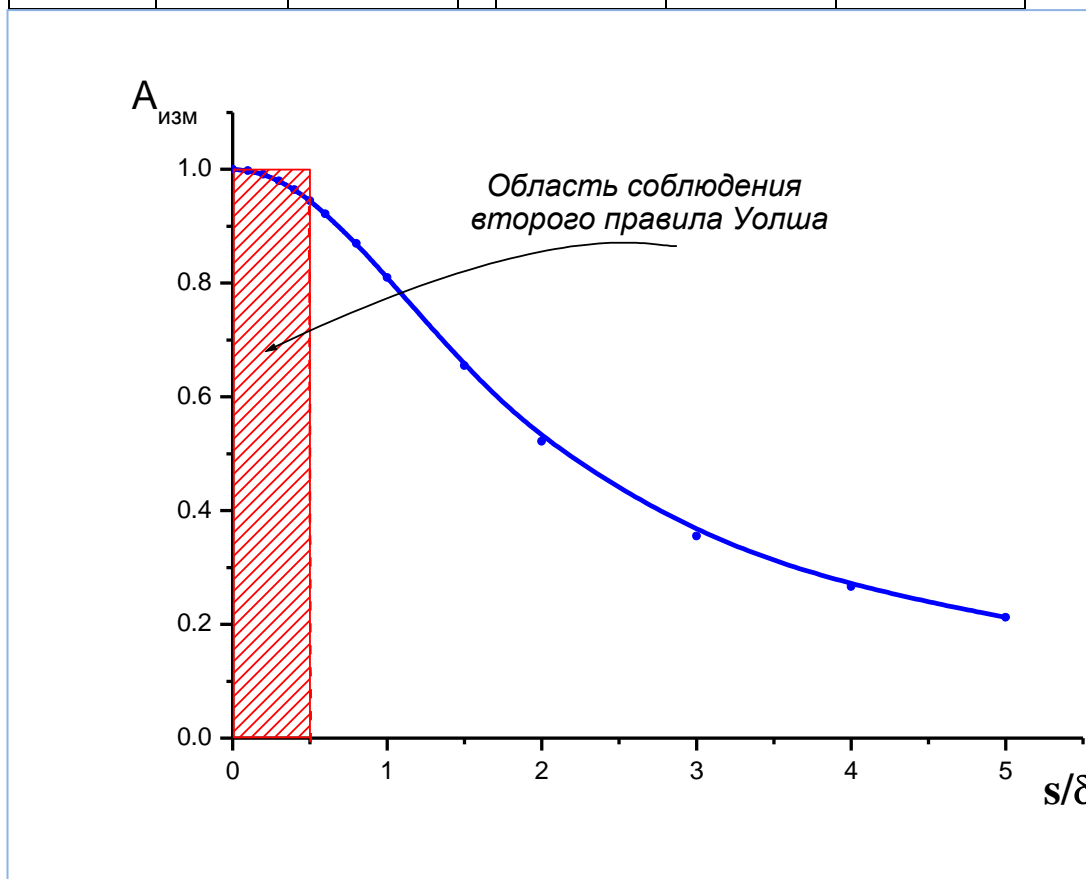


Рис. 27. Зависимость измеренной величины оптической плотности $A_{\text{изм}}$ от отношения s к ширине спектральной линии δ

Во-первых, для этого необходимы монохроматоры с высокой разрешающей способностью (более 100000), которые стоили очень дорого. Кроме того, установление точного значения длины волны в таких устройствах довольно сложно. Во-вторых, величина I_0 при этом оказывается очень низкой. Если лампа накаливания испускает непрерывный спектр в области 300 – 1000 нм, то при $s = 0,005$ нм доля монохроматического излучения составит менее $0,005 \cdot 100 / (1000 - 300) \approx 0,001\%$ от общей световой энергии, испускаемой лампой в направлении телесного угла, захватываемой оптической системой прибора. Увеличение I_0 путем повышения мощности лампы ограничивается техническими трудностями (нагревание оптических узлов, геометрические размеры излучающей части лампы должны быть небольшими и т.д.).

- Основная заслуга Уолша заключается в том, что он нашел очень элегантное решение этой задачи – предложил использовать в качестве источника оптического излучения лампы, испускающие не сплошной спектр, а линейчатый эмиссионный спектр определяемого элемента.

6.2. Источники излучения в ААС

Источники оптического излучения – это приборы и устройства, в которых различные виды энергии преобразуются в энергию электромагнитного излучения в оптическом диапазоне длин волн.

По характеру спектра испускаемого излучения их можно разделить на источники непрерывного спектра и источники линейчатого спектра.

Непрерывный спектр испускают нагретые тела, например, вольфрамовая нить лампы накаливания. Излучение этих источников близко к излучению абсолютно черного тела, слабо зависит от длины волны (в спектре имеется сильно размытый максимум, положение которого зависит от температуры).

В источниках линейчатого спектра большая часть энергии испускается в виде одной (лазеры) или нескольких (газоразрядные лампы) узких спектральных линий.

Лампа с полым катодом (ЛСП) состоит из двух металлических электродов, которые впаяны в стеклянный баллон с кварцевым торцевым окном (рис. 28). Анодом служит вольфрамовая проволока. Катод представляет собой металлический полый цилиндр, открытый с одной стороны. Внутренние стенки катода покрыты слоем определяемого элемента.

Лампа заполнена инертным газом – аргоном или неоном, давление внутри лампы пониженное – около 3 мм рт. ст.

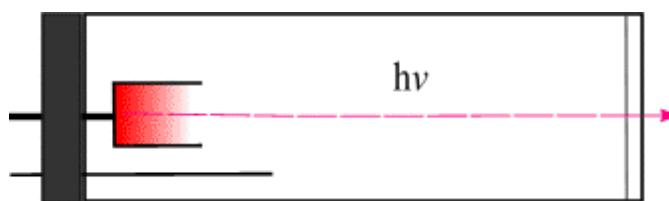


Рис. 28. Устройство ЛСП

Если между электродами создать напряжение порядка 300 - 600 В, атомы инертного газа ионизируются, и в лампе возникает тлеющий разряд. Положительно заряженные ионы инертного газа ускоряются под действием электрического поля и бомбардируют поверхность катода, инициируя испарение атомов с поверхности катода и образование тонкого слоя атомного пара. Последующие столкновения переводят атомы в возбужденные состояния, в результате чего вблизи поверхности катода возникает характерное свечение, спектр которого состоит из линий элемента, которым покрыт катод, а также линий инертного газа.

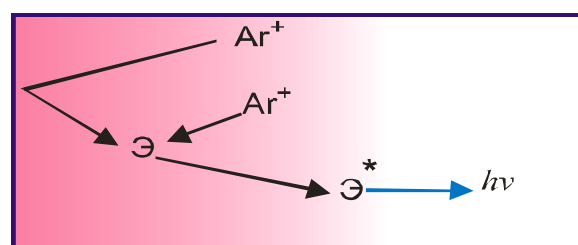


Рис. 29. Процессы вблизи поверхности катода ЛСП

Важнейшей особенностью излучения ЛСП является то, что оно состоит из очень узких линий. Поскольку давление внутри лампы значительно ниже атмосферного, а температура у поверхности катода не превышает 500 °С, уширения, обусловленные эффектами Лоренца и Доплера, оказываются относительно небольшими – около 10^{-4} и 10^{-3} нм соответственно. Наиболее интенсивными линиями в спектре излучения лампы являются резонансные линии материала поверхности катода, т.е. определяемого элемента. Общее число линий в спектре при этом относительно невелико, и для выделения нуж-

ной резонансной линии можно использовать доступные монохроматоры, способные пропускать спектральный участок с шириной около 0.1 нм.

Таким образом, использование ЛСП в сочетании с монохроматором средней разрешающей способности позволяет добиться выполнения обоих правил Уолша.

Лампы с полым катодом являются превосходными источниками излучения для ААС. Они относительно дешевы, потребляют небольшую мощность (через лампу протекает ток 3 – 30 мА при напряжении питания 300 - 600 В), срок службы составляет до 3 тысяч часов. Однако ЛСП для летучих элементов (ртути, фосфора, селена, мышьяка) менее долговечны (около 500 часов).

Поэтому для определения этих элементов используется другой тип источников – безэлектродные высокочастотные газоразрядные лампы (рис. 30). Они представляют собой небольшой кварцевый баллон, заполненный аргоном, (давление, как и в ЛСП, около 3 мм рт. ст.). Внутри лампы находится несколько мг определяемого элемента или его летучего соединения. Лампу помещают в катушку, подключенную к генератору высокой частоты (27 МГц, мощность около 50 Вт). Возникающее внутри катушки высокочастотное электромагнитное поле ионизирует инертный газ, вызывая протекание тех же процессов, что и вблизи катода ЛСП.

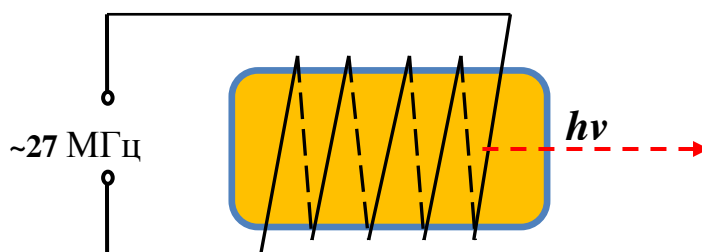


Рис. 30. Устройство высокочастотной газоразрядной лампы

С 70-х годов значительный интерес проявлялся к внедрению в качестве источников для ААС лазеров с перестраиваемой частотой. Излучение лазеров характеризуется высокой монохроматичностью ($\Delta\lambda < 10^{-3}$ нм) и интенсивностью (в $10^3 - 10^7$ раз выше, чем у ламп с полым катодом). Использование таких источников существенно улучшает метрологические характеристики метода и упрощает конструкцию прибора – отпадает необходимость в использовании монохроматора. Однако массовый выпуск спектрометров с ла-

зерным источником не удалось осуществить до настоящего времени из-за трудностей, связанных с созданием перестраиваемых лазеров для ультрафиолетовой области, где находятся резонансные линии большинства элементов.

6.3. Устройство ААС спектрометров

Наибольшее распространение получили однолучевые ААС спектрометры (рис. 31). Излучение от лампы 1 проходит через прерыватель 2, затем – через атомный пар 3. После этого происходит выделение аналитической линии монохроматором 4. Приемником излучения служит фотоэлектронный умножитель 5, анодный ток которого усиливается электронным блоком 6. Выходной сигнал подается на отсчетное устройство 7 (в старых моделях спектрометров) или через интерфейсную плату на компьютер 8.

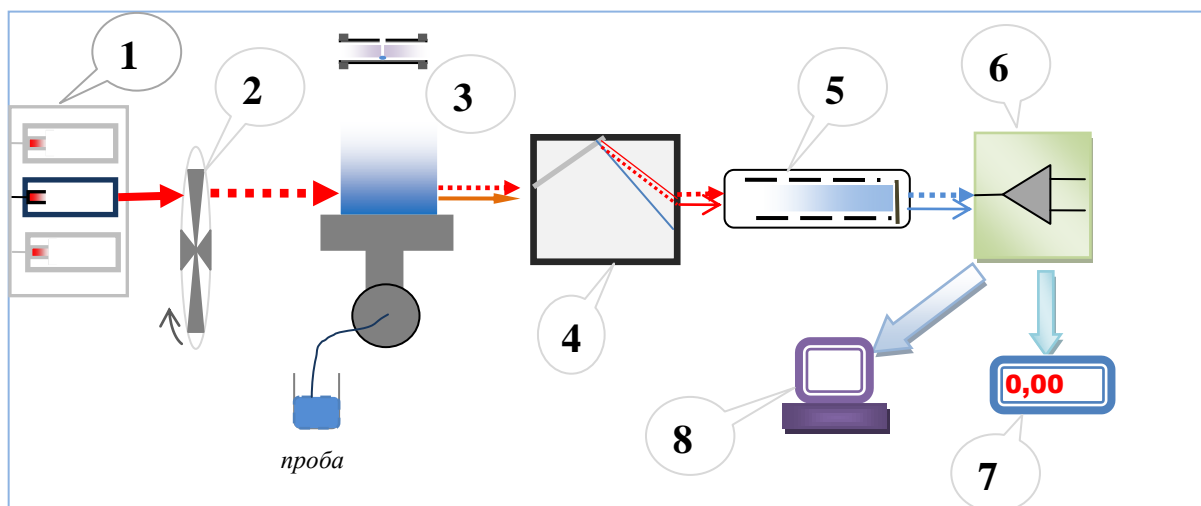


Рис. 31. Схема однолучевого атомно-абсорбционного спектрометра. 1 – лампы с полым катодом (4 – 8 шт.), закрепленные во вращающемся барабане, 2 – механический модулятор, 3 – атомизатор (щелевая горелка предварительного смешения или графитовая печь), 4 – монохроматор, 5 – ФЭУ, 6 – электронный блок, 7 – отсчетное устройство (миллиамперметр или цифровой вольтметр), 8 – компьютер

Атомизаторы (пламя или графитовая печь) обладают собственной эмиссией, в том числе и при аналитической длине волны, так называемым фоновым излучением.

Фоновый сигнал обусловлен излучением, испускаемым пламенем, а также самой нагретой пробой. Этот источник фонового излучения, характерный для ААС, обусловлен неизбежным возбуждением атомов анализируемого вещества, самопроизвольно испускающих фотоны при тех же длинах волн, при которых исследуется поглощение.

Если не принять меры предосторожности, фоновое излучение увеличит интенсивность светового потока, попадающего на ФЭУ, и приведет к занижению измеренного значения оптической плотности. Чтобы этого не произошло, в схему спектрометра включен модулятор 2, который делает световой поток от лампы прерывистым. Фоновое же излучение пламени остается постоянным во времени. В этом случае на выходе ФЭУ ток будет изменяться, как показано на рис. 32.

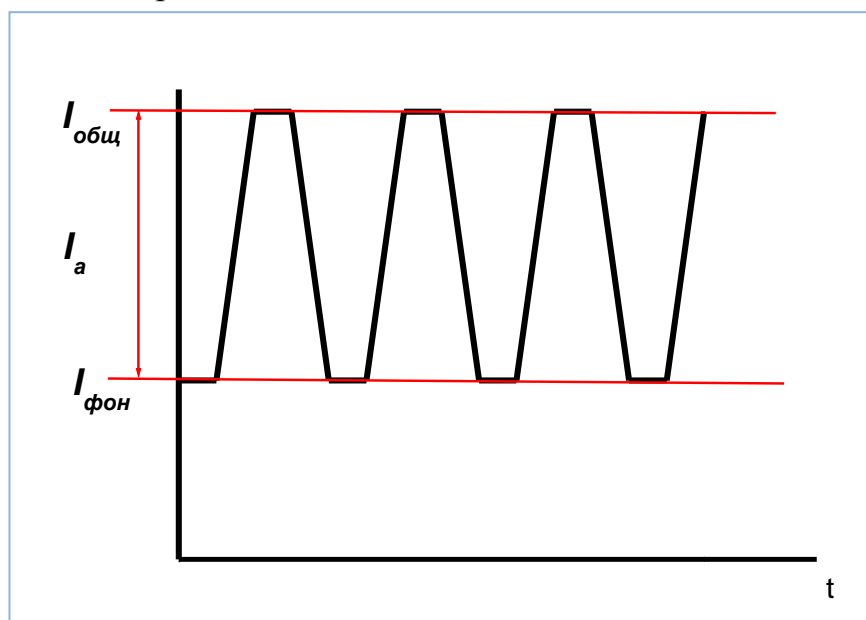


Рис. 32. Изменение выходного тока ФЭУ при модуляции излучения ЛСП

В тот момент времени, когда лопасть прерывателя перекрывает свет от лампы, на ФЭУ попадает только фоновое излучение и фиксируется ток $I_{\text{фон}}$, когда путь световому потоку от ЛСП открывается, фиксируется ток $I_{\text{общ}}$, равный сумме аналитического I_a и фонового сигнала $I_{\text{фон}}$. Выделение аналитического сигнала путем отсечения постоянной составляющей фототока осуществляется электронным блоком прибора.

В современных спектрометрах используется не механическая, а электронная модуляция светового потока — для питания ЛСП используют П-образное напряжение с определенной частотой.

6.3.1. ААС с пламенной атомизацией

Для получения атомного пара в ААС чаще всего используются пламена (см. разделы 4.1.1. и 5.1.). При этом необходимо выполнение следующих условий:

- Пламя должно быть высоко прозрачным (невысокая оптическая плотность во всем спектральном интервале от 190 до 860 нм).
- Собственное излучение пламени должно быть слабым.
- Эффективность атомизации в пламени должна быть как можно большей.
- Степень ионизации определяемого элемента должна быть низкой.

Эти четыре требования часто противоречат друг другу. Например, высокотемпературные пламена обеспечивают высокую степень атомизации пробы, но имеют сильную собственную эмиссию, что приводит к значительной ионизации атомов определяемого элемента.

Наиболее низкотемпературным пламенем, используемым в атомно-абсорбционном анализе, является пламя пропан-бутан – воздух: его максимальная температура 1920 °С. Пламя прозрачно в области 220 нм и имеет очень слабую собственную эмиссию. В нем хорошо атомизируются только щелочные металлы, медь, серебро, золото, цинк, кадмий, марганец и железо. Среди всех элементов заметно ионизируется лишь цезий. Однако низкая температура пламени приводит к сильным мешающим эффектам, и это пламя находит весьма ограниченное применение в ААС.

Наибольшее значение в атомно-абсорбционном анализе имеет пламя ацетилен – воздух (максимальная температура 2300 °С). Это пламя наиболее стабильно, его стехиометрию можно регулировать в широких границах – от сильно окислительного пламени (с большим избытком воздуха) до сильно восстановительного (с большим излишком ацетилена).

Пламя ацетилен – воздух является прозрачным в области от 200 нм, имеет очень слабую собственную эмиссию (особенно окислительное пламя) и обеспечивает высокую эффективность атомизации более чем 30 элементов, в том числе щелочных, щелочноземельных элементов и таких металлов, как медь, кадмий, таллий, свинец, марганец, железо, кобальт и никель. Частично ионизируются в этом пламени только щелочные металлы. Степень ионизации лития ~1 %, натрия ~4%, калия ~30%, рубидия ~40 %, цезия ~65%.

При использовании пламени ацетилен – закись азота возможно определение элементов, образующих термически устойчивые оксиды. Установлено, что соединения элементов, потенциалы ионизации которых не превышают 6,5 эВ, полностью диссоциируют в пламени ацетилен – закись азота. Это пламя отличается самой высокой атомизирующей способностью среди всех известных пламен благодаря высокой температуре, которая достигает 2950 °С.

Пламя ацетилен – закись азота отличается высокой прозрачностью во всем интервале длин волн, используемом в атомно-абсорбционном анализе. Недостатки этого пламени – сильная собственная эмиссия и высокая степень ионизации элементов с потенциалами ионизации, меньшими 5 эВ.

Возможности пламен ацетилен – воздух и ацетилен – закись азота взаимно дополняют друг друга, и с их помощью методом атомной абсорбции можно определять около 70 элементов.

Мешающие эффекты при работе с пламенными атомизаторами в ААС связаны с теми же самыми процессами, что и в методе эмиссионной фотометрии пламени (раздел 5.1.).

■ Аналогичные способы используются и для преодоления этих помех:

- Разбавление раствора для устранения матричных эффектов на стадиях распыления и атомизации.
- Введение ионизационного буфера (солей калия или рубидия) для подавления процесса ионизации атомов определяемого элемента.
- Повышение температуры пламени или его стехиометрии для повышения степени атомизации элементов, образующих термически устойчивые оксиды.
- Введение в раствор освобождающих буферов (например, соли лантана) для предотвращения образования труднелетучих фосфатов, силикатов, алюминатов.
- Использование метода добавок при анализе объектов сложного или неопределенного состава.

В пламенной ААС используются горелки предварительного смешения, конструкция которых аналогична приведенной на рис. 8, за одним важным исключением: сопло горелки для ААС представляет собой длинную узкую щель. Такая форма обеспечивает высокое значение толщины поглощающего

слоя l , что в соответствии с основным законом светопоглощения приводит к более высоким значениям оптической плотности.

Определенными преимуществами обладает трехщелевая горелка, особенно при анализе высокоминерализованных растворов.

- Пламенная ААС является доступным, селективным методом количественного определения ~ 70 элементов. Пределы обнаружения находятся в интервале $1 - 100 \text{ нг/мл}$, относительное стандартное отклонение – $0,02 - 0,005$.

6.3.2. Электротермические атолизаторы

Пневматическое распыление раствора в пламя является одним из старейших, простых, надежных, воспроизводимых методов получения атомного пара. Однако пламенные атолизаторы обладают рядом недостатков. Прежде всего, время пребывания атомов в пламени невелико – порядка 10^{-3} секунды. При пневматическом распылении в виде аэрозоля в пламя попадает менее 10% расходуемой жидкости. Кроме того, атомизация в пламени может сопровождаться рядом побочных процессов.

Естественно, что получение атомного пара в замкнутом (или полузамкнутом) объеме и инертной атмосфере может резко понизить пределы обнаружения в ААС.

Впервые такой электротермический атолизатор (ЭТА) был создан в 1959 г. советским исследователем Львовым.

Графитовая кювета Львова

Графитовая кювета Львова – это трубка 1, изготовленная из спектрально чистого графита, которая нагревается электрическим током (рис. 33).

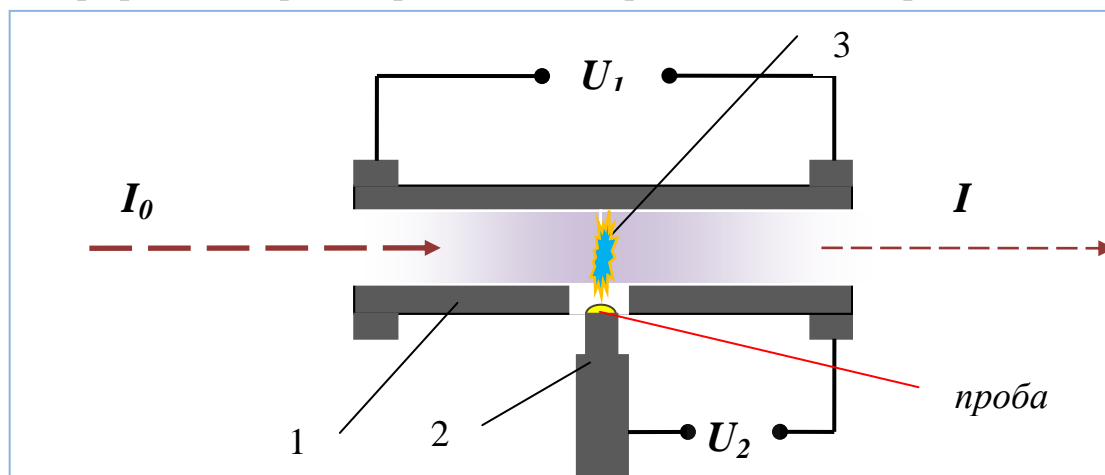


Рис. 33. Графитовая кювета Львова

Пробу в виде порошка или жидкости наносят на торец вспомогательного электрода 2 и вставляют в отверстие в нижней части графитовой трубки. Дополнительный источник создает разность потенциалов U_2 между электродом и графитовой трубкой, при этом между ними кратковременно возникает мощная электрическая дуга 3. Проба испаряется, и нагретая трубка заполняется атомными парами. Излучение проходит через центральную часть графитовой трубки. Кювета находится в атмосфере инертного газа (аргона) для предотвращения окисления графита и исключения других побочных процессов во время атомизации. Время пребывания атомов в кювете Львова составляет 1 – 1,5 с.

- Графитовая кювета Львова открыла новый этап в развитии атомно-абсорбционного анализа. Использование этого атомизатора понизило пределы обнаружения большинства элементов в 1000 и более раз.

Графитовая печь Массмана

Серийный выпуск ААС спектрометров с графитовыми электротермическими атомизаторами начался в 1970 г., однако их устройство отличается от кюветы Львова. Широкое распространение получили более простые в эксплуатации графитовые печи Массмана (рис. 34), которыми комплектуется большинство спектрометров, производимых в настоящее время.

В печи Массмана отсутствует вспомогательный электрод, а ввод пробы осуществляется непосредственно внутрь тонкой графитовой трубки через специальное отверстие микропипеткой или при помощи автодозатора. Внутренний диаметр трубки составляет несколько мм, длина – 1 – 3 см.

Объем вводимой пробы находится в интервале 5 – 100 мкл. Для предотвращения диффузии пробы и атомного пара внутрь графита стенки атомизатора покрывают слоем плотного пиролитического графита. Его наносят путем нагревания заготовки в атмосфере метана при высокой температуре.

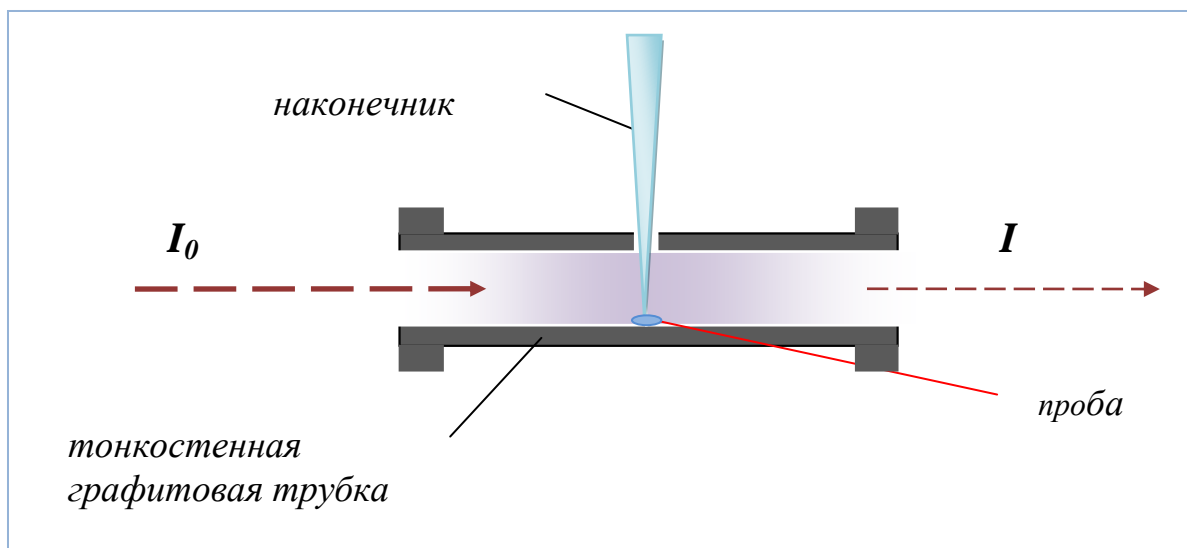


Рис. 34. Графитовая печь Массмана

Для нагрева печи Массмана используют мощные источники питания с напряжением до 10 В и выходным током до 500 А.

При использовании ЭТА для получения воспроизводимых результатов необходимо строго контролировать температуру.

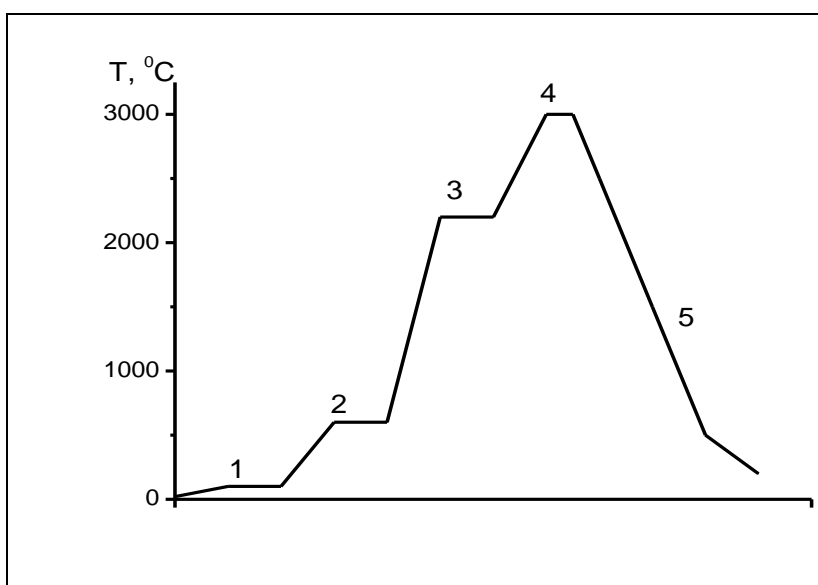


Рис. 35. Изменение температуры ЭТА в процессе работы. 1 - испарение; 2 - минерализация; 3 - атомизация; 4 - отжиг; 5 - охлаждение

Температуру атомизатора повышают в несколько стадий по специальной программе (рис. 35).

На первой стадии, которая называется высушивание, печь нагревают до температуры около $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ для удаления растворителя.

После этого температуру атомизатора доводят до $600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ для удаления органических соединений и других легколетучих веществ, которые содержатся в пробе и могут оказать мешающее действие при измерении оптической плотности атомного пара вследствие образования аэрозольных частиц (дыма).

Образование атомного пара происходит на третьей стадии. Для этого температуру в трубке доводят до $2100\text{--}2400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

После регистрации аналитического сигнала производится высокотемпературная очистка атомизатора путем отжига при температуре около $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ для удаления остатков пробы.

Чтобы ускорить охлаждение атомизатора на стадии 5, его обдувают быстрым потоком инертного газа.

Температуру отдельных этапов можно изменять скачком или постепенно, повышая ее с определенной скоростью с учетом фракционированного испарения компонентов матрицы. Возможность постепенного повышения температуры печи особенно важна при анализе проб сложного состава.

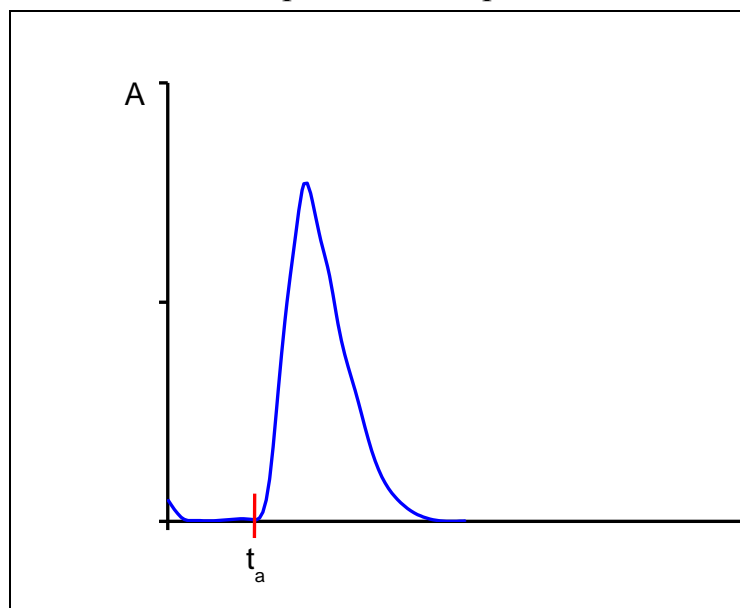


Рис. 36. Изменение оптической плотности атомного пара в ЭТА (t_a – момент включения стадии атомизации)

Сигнал атомной абсорбции при использовании ЭТА изменяется во времени, поскольку образование атомного пара и диффузия его за пределы печи

протекают одновременно. Регистрацию оптической плотности начинают с момента начала стадии атомизации, при этом с увеличением количества газообразных атомов поглощение сначала растет до определенного значения, а затем падает (рис. 36).

Форма пика зависит от многих факторов – температуры кипения элемента, скорости нарастания температуры, геометрических размеров и конструкции ЭТА. Как правило, температурную программу атомизатора оптимизируют с целью получения наиболее воспроизводимых результатов. Определение концентрации проводят по высоте пика или его площади путем интегрирования. Второй способ считается более точным.

Образование атомного пара в графитовой печи может протекать по двум механизмам, в зависимости от природы определяемого элемента преобладает один из них.

При атомизации легколетучих соединений проба испаряется с нагретой внутренней поверхности графитовой трубки, после чего термически диссоциирует на элементы.

Второй механизм образования атомного пара в графитовой печи заключается в том, что проба термически разлагается до соответствующих оксидов, которые затем восстанавливаются до металла углеродом стенок печи. Этот механизм преобладает при атомизации соединений с высокой термической устойчивостью.

Основные побочные реакции, которые могут протекать в графитовой печи, – образование карбидов. Этот процесс значительно повышает предел обнаружения таких элементов как ниобий, тантал, вольфрам, бор, уран, лантаноиды, карбиды которых исключительно термостойки.

При определении многих элементов негативное влияние оказывает образование в процессе нагревания ЭТА летучих веществ, например, хлоридов, которые испаряются при температурах ниже температуры атомизации. В таких случаях прибегают к использованию реагентов - модификаторов, которые изменяют летучесть определяемого элемента в нужную сторону.

Для удаления хлоридов добавляют NH_4NO_3 , который переводит хлорид-ион в хлорид аммония, легко испаряющийся на стадии озоления.

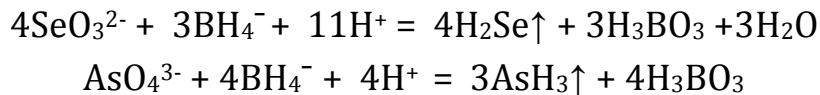
Хорошим модификатором для предотвращения потерь селена, теллура, мышьяка является нитрат никеля, который связывает эти элементы в селениды, теллуриды, арсениды и препятствует преждевременному их испарению в элементном состоянии или в виде оксидов.

Хотя графит в инертной атмосфере выдерживает нагрев до температуры 3100 °С, свойства ЭТА со временем ухудшаются из-за коррозии поверхности трубки, на которой возникают микротрещины, поры, неоднородности. Первые ЭТА позволяли проводить не более 50 определений без замены трубки, однако современные модели значительно долговечнее (более 200 определений).

- Электротермические атомизаторы позволяют улучшить чувствительность определения на два – три порядка, но их воспроизводимость несколько хуже [2—10% (отн.)], а продолжительность одного определения в 10—20 раз больше (1—4 мин), чем у пламенных методов.

6.3.3. Генерация летучих гидридов в ААС

Важное место в ААС занимает метод атомизации, основанный на предварительном переводе металлоидов – фосфора, мышьяка, сурьмы, селена, теллура, германия, олова – в летучие гидриды (фосфин, арсин и т.д.). Восстановление проводят в кислой среде действием сильного восстановителя - боргидрида натрия NaBH_4 :



Образующиеся гидриды выдуваются потоком инертного газа и поступают в специальную кварцевую кювету, нагреваемую пламенем или электрическим нагревателем до температуры 1000 – 1150 °С. При этой температуре гидриды перечисленных элементов разлагаются с образованием атомного пара.

Введение в атомизатор образца в виде газообразного соединения имеет ряд преимуществ перед другими способами. Во-первых, это позволяет устранить многие матричные эффекты, поскольку материал матрицы полностью остается в реакционном сосуде. Во-вторых, практически все выделенное количество определяемого элемента достигает атомизатора, причем в форме, способствующей эффективной атомизации. В-третьих, селективное выделение определяемого элемента позволяет увеличить массу навески анализируемой пробы и тем самым улучшить предел обнаружения в 100—1000 раз.

Многие модели атомно-абсорбционных спектрометров снабжены специальными приставками - гидридными генераторами.

Сложности при использовании гидридной генерации возникают при анализе объектов, содержащих ионы, которые могут восстанавливаться боргидридом натрия до металлического состояния – Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др. Образующиеся мельчайшие частицы металла обладают высокой сорбционной способностью по отношению к гидридам. В этом случае следует удалять мешающие катионы, используя подходящие методы разделения, например, ионный обмен.

- Пределы обнаружения элементов с использованием генерации летучих гидридов составляют (нг/мл): As – 0,02; Bi – 0,02; Sb – 0,1; Se – 0,02.

6.3.4. Определение ртути методом холодного пара

Пары ртути при комнатной температуре находятся в атомном состоянии, что позволило разработать простой и очень чувствительный метод ее определения. Предварительно пробу обрабатывают окислителем (азотной кислотой или перманганатом калия) для перевода ртути в двухвалентное состояние. Это особенно важно при анализе природных объектов, в которых значительная часть ртути находится в виде метилртути CH_3Hg^+ или диметилртути $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Избыток окислителя восстанавливают солянокислым гидроксиламином.

Полученный кислый раствор, содержащий ионы Hg^{2+} , помещают в реакционный сосуд, в котором содержится кислый раствор хлорида двухвалентного олова, восстанавливающего двухвалентную ртуть до металла, и иодида калия, ускоряющего реакцию восстановления. Через реакционный сосуд прокачивается воздух, который выносит ртутные пары. Пары осушаются силикагелем и проходят через проточную кювету с кварцевыми окнами. Луч атомно-абсорбционного спектрометра проходит через центральную часть кварцевой кюветы. Этим методом можно надежно определять ртуть при концентрациях на уровне нг/л . Существуют полностью автоматизированные переносные устройства для определения ртути методом холодного пара в воде и воздухе.

6.3.5. Коррекция неселективного поглощения в ААС

При использовании электротермических атомизаторов часто возникает сильное неселективное поглощение, вызываемое рассеиванием света аэрозолем, содержащим частицы пробы, а также молекулярной абсорбцией не пол-

ностью диссоциированных компонентов матрицы. Сигнал неселективного поглощения накладывается на атомно-абсорбционный и приводит к завышенным значениям оптической плотности. Этот тип помех возникает и в пламенной ААС при анализе объектов, матрицы которых содержат такие элементы, как алюминий, титан, цирконий, кремний, оксиды которых не полностью испаряются в пламенах и остаются в виде аэрозольных частиц.

Спектры поглощения взвешенных частиц значительно шире линий в атомном спектре, и линия определяемого элемента на их фоне выглядит следующим образом (рис. 37).

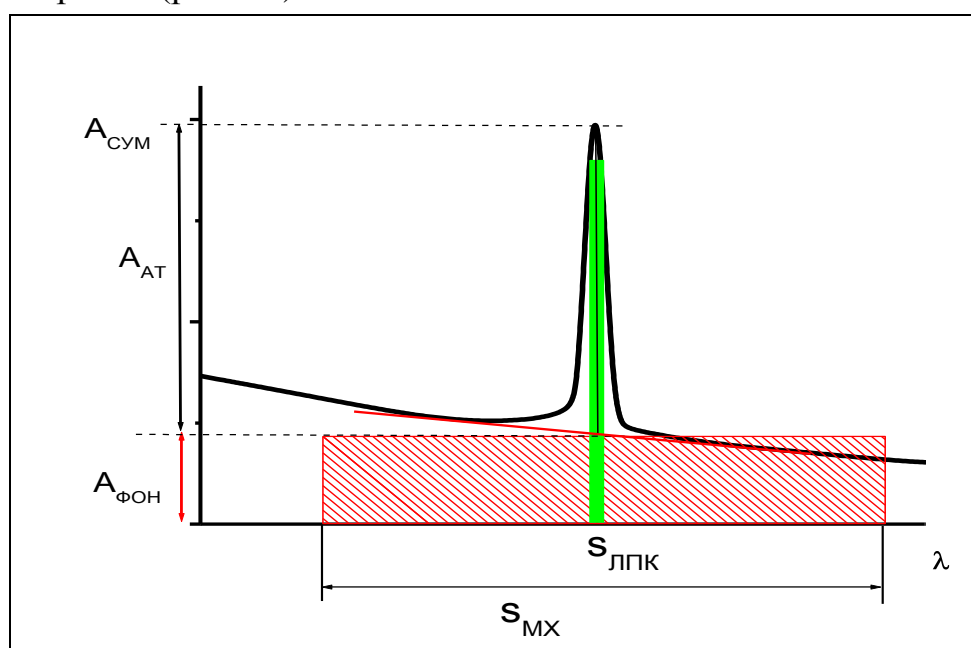


Рис. 37. К методам компенсации неселективного поглощения с использованием дейтериевого корректора. s_{MX} - интервал λ , пропускаемый монохроматором, $s_{ЛПК}$ - ширина линии ЛПК. Измерение при $s_{ЛПК}$ дает суммарную оптическую плотность $A_{СУМ}$, при s_{MX} - близкую к оптической плотности фона $A_{ФОН}$

Для учета фонового поглощения можно поступить очень просто – измерить оптическую плотность при помощи ЛПК, а затем – с использованием источника непрерывного спектра. Поскольку монохроматор пропускает интервал длин волн, значительно превышающий [ширину спектральной линии](#), измеренная оптическая плотность в этом случае окажется практически равным величине фонового поглощения.

На этом принципе основано действие дейтериевого корректора неселективного поглощения (рис. 38). В схему прибора включается дополнительный источник излучения – дейтериевая лампа. Эта лампа испускает непрерывный спектр в диапазоне 180 – 400 нм.

Оптическая схема прибора устроена так, что через атомизатор попеременно проходит излучение от ЛПК (при этом прибор фиксирует суммарный сигнал $A_{\text{СУМ}}$) и дейтериевой лампы. Дейтериевая лампа испускает непрерывный спектр, что позволяет измерить оптическую плотность фона $A_{\text{ФОН}}$.

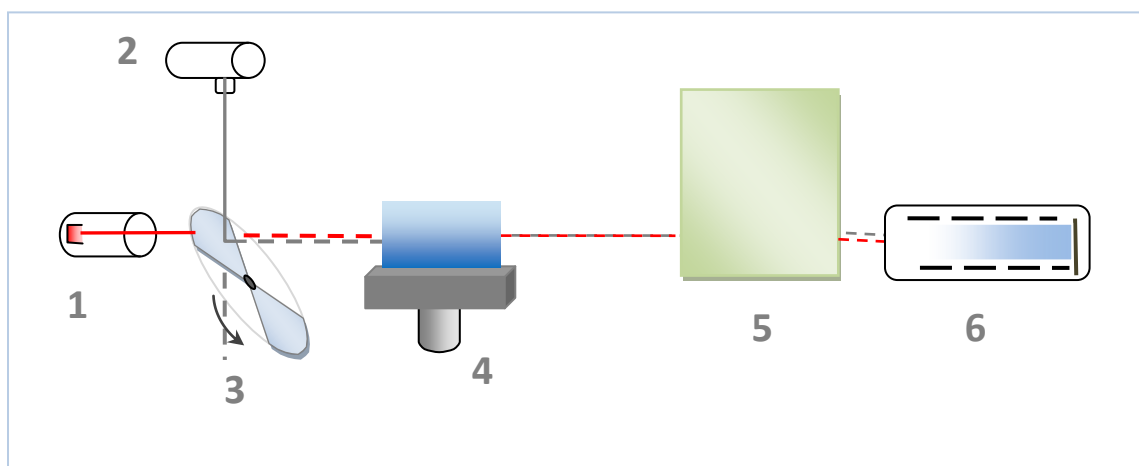


Рис. 38. Схема дейтериевого корректора неселективного поглощения. 1 – ЛСП, 2 – дейтериевая лампа, 3 – прерыватель с зеркальными лопастями, 4 – атомизатор, 5 – монохроматор, 6 – ФЭУ

Электронная схема прибора вычитает из общей величины $A_{\text{СУМ}}$ оптическую плотность фона $A_{\text{ФОН}}$ и выдает величину истинной оптической плотности атомного пара $A_{\text{АТ}}$. Применение такого корректора усложняет схему прибора – необходим второй источник излучения и система выравнивания интенсивностей двух потоков.

Второй метод устранения фоновых сигналов основан на эффекте Зеемана – расщеплении спектральных линий и уровней энергии атомов в магнитном поле, которое наблюдается на спектральных линиях испускания и поглощения. Если источник излучения (ЛСП) или атомизатор поместить в поперечное магнитное поле, каждая линия испускаемого излучения расщепляется в простейшем случае на три линии, одна из которых имеет несколько большую длину волны, другая несколько меньшую, а третья остается без изменений.

Смещенные и несмещенная линии поляризуются перпендикулярно друг другу, следовательно, если на оптическом пути поставить поляризатор, то их можно разделить.

Магнит размещают, как правило, вокруг атомизатора. Между атомизатором и лампой с полым катодом находится поляризатор, который можно повернуть так, чтобы плоскость поляризации была параллельна или перпендикулярна направлению магнитного поля.

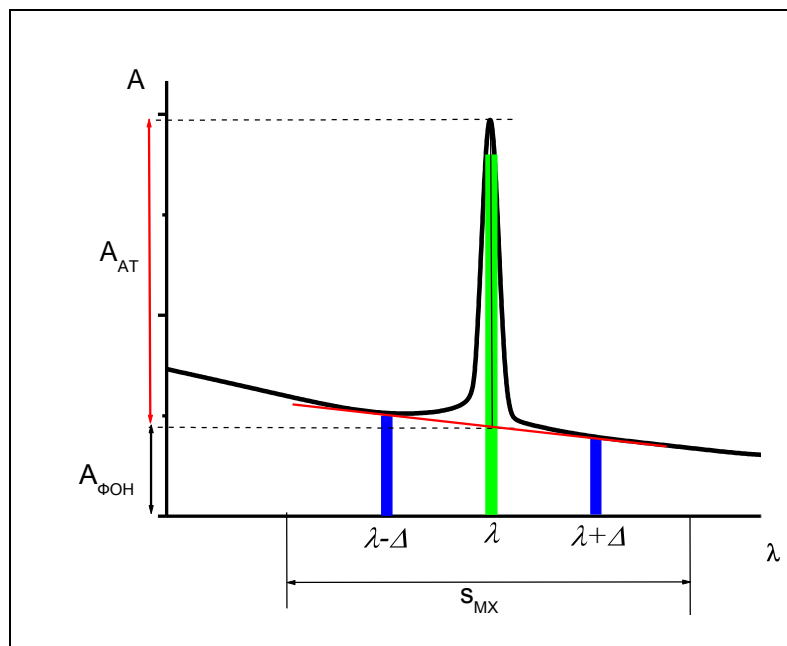


Рис. 39. К методу компенсации неселективного поглощения с использованием эффекта Зеемана. При поляризации излучения под прямым углом к полю при $(\lambda - \Delta)$ и $(\lambda + \Delta)$ измеряется $A_{\text{ФОН}}$, а при параллельной поляризации – $A_{\text{сум}}$ (при длине волны λ)

При поляризации излучения под прямым углом к полю оно не поглощается атомным паром, а при параллельной поляризации поглощается, как если бы магнитного поля не было. Однако поглощение, связанное с фоном, не меняется ни в том, ни в другом случае (рис. 39). Вычитая оптическую плотность, измеренную при перпендикулярной поляризации из измеренной при параллельной поляризации, находят истинную величину оптической плотности атомного пара. Преимущество этого способа перед дейтериевым корректором состоит в том, что здесь используется лишь одна лампа, поэтому не возникает проблем, связанных с выравниванием потоков.

6.4. ААС в XXI веке

К настоящему времени ААС является одним из наиболее распространенных и совершенных физических методов элементного анализа. Ряд фирм производит широкую линейку спектрометров, различающихся по цене и функциональным возможностям. Основная тенденция в совершенствовании конструкции за последние два десятилетия касалась следующих моментов.

- Автоматизация. Все современные спектрометры автоматизированы - управление прибором осуществляется через компьютеры на платформе IBM PC (до начала 90-х годов каждая фирма использовала индивидуальные модели встроенных микропроцессоров или компьютеров). Компьютер контролирует и управляет работой горелки и ЭТА, устанавливает рабочую длину волны, ток ЛСП, напряжение на ФЭУ, управляет системой автоматической подачи проб, обрабатывает аналитический сигнал и т.д.
- ААС с ЭТА. Значительное внимание уделялось совершенствованию электротермических атомизаторов. Существенно увеличен срок службы этих устройств – до нескольких сот определений. Детальное исследование физико-химических процессов в ЭТА позволило улучшить метрологические характеристики этого варианта ААС.

Однако основной недостаток ААС, который заключается в его одноэлементности, близок к устранению только сейчас.

6.4.1. ААС с источником сплошного спектра

Развитие современных технологий сделало доступными монохроматоры высокого разрешения с небольшими габаритами, а также полупроводниковые детекторы с пространственным разрешением. Кроме того, разработаны мощные точечные источники сплошного спектра, обладающие высокой эмиссией в УФ- и видимой областях спектра.

Это сделало возможным создание нового типа спектрометров для атомно-абсорбционной спектроскопии, который получил название ААС ЛСС – атомно-абсорбционная спектрометрия с лампой сплошного спектра.

Такой прибор разработан и уже выпущен на рынок фирмой Analytik Jena. Атомно-абсорбционный спектрометр contrAA принципиально отличается от традиционных спектрометров.

Прежде всего, в этом приборе используется источник излучения, испускающий непрерывный (сплошной) спектр. В качестве такого источника используется ксеноновая лампа высокого давления.

Давление внутри лампы во время работы достигает 50 атмосфер, и такая лампа излучает сплошной спектр высокой интенсивности в УФ- и видимой области. Конструкторам удалось создать такую лампу с очень маленькой областью испускания – диаметр дуги составляет ~ 200 мкм.

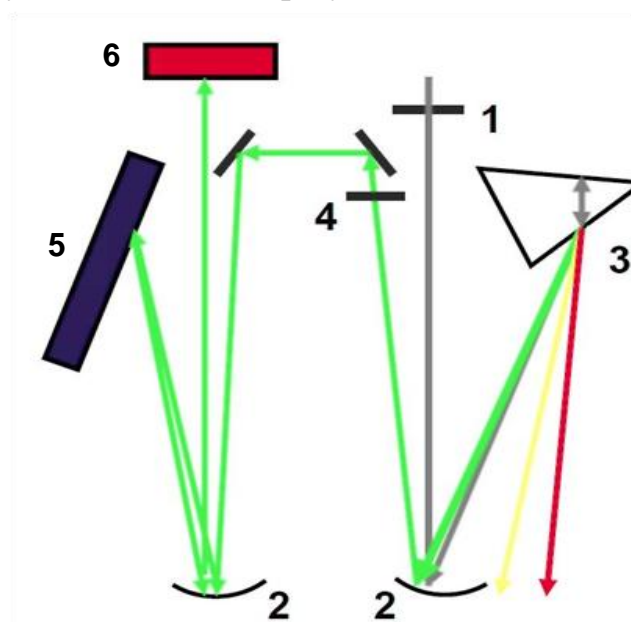


Рис 40. Схема монохроматора спектрометра contrAA. 1 – входная щель, 2 – зеркала, 3 – призма Литтрова, 4 – вторая входная щель, 5 – дифракционная решетка, 6 – фотодиодная матрица

Принципиально новой является конструкция монохроматора высокого разрешения (рис. 40). Она существенно отличается от тех, которые применяются в классических атомно-абсорбционных спектрометрах. Свет поступает через входную щель 1, проходит через поворотную призму Литтрова 3 с зеркальной отражающей гранью, отражается от зеркальной поверхности и выходит обратно, уже будучи разложенным на спектр. Только небольшая часть этого спектра отражается через систему зеркал 2 и щель 4 и направляется на дифракционную решётку 5. После этого свет дополнительно разлагается на составляющие, затем область спектра шириной чуть более одного нанометра поступает на фотодиодную линейку 6, которая используется в качестве де-

тектора. Такая схема позволяет достичь разрешения в 2 нм в диапазоне измерений от 190 до 900 нм. Оба поворотных диспергирующих элемента двигаются синхронно. Это позволяет за считанные секунды перейти с анализа одного элемента к другому.

Разрешающая способность двойного монохроматора примерно в 1000 раз выше разрешающей способности стандартных монохроматоров для ААС. Такое высокое разрешение требует компенсации дрейфа длины волны, который возникает при температурных колебаниях. Для стабилизации длины волны в contrAA используется система непрерывной коррекции длины волны по опорному сигналу спектральных линий неона, причем эта активная коррекция работает все время, пока прибор включен.

- Важно отметить, что в ААС ИСС спектрометр выдает не единичное значение оптической плотности, а профили спектральных линий в интервале до 1 нм. Это упрощает учет не-селективного поглощения и других спектральных помех.

Согласно данным фирмы-производителя, пределы обнаружения большинства элементов при использовании ААС ИСС оказываются в несколько раз ниже, чем в традиционной ААС ЛСП.

Подробную информацию о спектрометре contrAA можно посмотреть [здесь](#).

7. Литература

1. Основы аналитической химии. Методы химического анализа. Под ред. Ю.А.Золотова, Т.2. – М.: Высшая школа, 2002. – 494 с.
2. Пилипенко А.Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия, Т.2. – М.: Химия, 1990. – 470 с.
3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Под ред. Р. Кельнера, Т.2. – М.: Мир, АСТ, 2004. – 728 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн.2: Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2004. – 383 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич Н.М., Семененко К.А., Хлыстова А.Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1973.
2. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Наука, 1967.
3. Кузяков Ю.Я. и др. Методы спектрального анализа. – М., 1990.
4. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983.
5. Спектроскопические методы определения следов элементов / Под ред. Вайнфорднера. – М., 1981.
6. Зайдель А.И. Основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1965.
7. Карякин А.В. Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М.: Химия, 1987.

8. Глоссарий

ВЫНУЖДЕННОЕ ИСПУСКАНИЕ (индуцированное испускание) - испускание фотонов частоты возбужденными атомами, молекулами и др. квантовыми системами под действием фотонов (внеш. излучения) такой же частоты. Вынужденное испускание происходит в результате квантового перехода с более высокого уровня энергии на более низкий и представляет собой процесс, обратный процессу поглощения излучения. Испущенное вынужденное излучение совпадает с вынуждающим не только по частоте, но и по направлению распространения, поляризации и фазе, ничем от него не отличаясь.

ДУГОВОЙ РАЗРЯД - самостоятельный квазистационарный электрический разряд в газе, горящий практически при любых давлениях газа, превышающих $10^{-2} - 10^{-4}$ тор, при постоянной или меняющейся с низкой частотой (до 10^3 Гц) разности потенциалов между электродами и отличающийся высокой плотностью тока на катоде ($10^2 - 10^8$ А/см²) и низким катодным падением потенциала.

РЕЗОНАНСНАЯ ЛИНИЯ - спектральная линия атома, для которой частота испускаемого света совпадает с частотой излучения, поглощаемого атомом в основном состоянии. Обычно термин "резонансные линии" применяют к одной или нескольким наиб. интенсивным линиям, соответствующим разрешенным оптическим переходам между основным состоянием и наиболее низко лежащими возбужденными уровнями энергии. Резонансные линии атомов большинства элементов расположены в видимой и УФ-областях спектра. Напр., длины волн резонансных линий атомов Н, Не, Na и Hg соответственно равны (в нм): 121,568; 58, 4328; 588,995/589,593; 253,652/184, 950.

САХА ФОРМУЛА – формула, определяющая степень термической ионизации в газе. Получена М. Н. Саха (M. N. Saha) в 1920 г. для объяснения ионизации в звёздных атмосферах. Саха формула относится к газу, находящемуся в состоянии термодинамического равновесия.

Константа равновесия ионизации S называется константой Саха:

$$S = N^+ N_e / N_0 = \frac{\alpha N_e}{1 - \alpha}$$

$$S = 2 \frac{g_i}{g_0} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(kT)^{\frac{5}{2}}}{P} \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)$$

где N^+ - число ионизированных, N_0 - нейтральных атомов, T - абсолютная температура, P - давление, равное сумме парциальных давлений

нейтральных атомов, ионов и электронов, $E_{\text{и}}$ - энергия ионизации атома, g_0 и $g_{\text{и}}$ - статистич. веса нейтрального атома и иона, m - масса электрона, k - постоянная Больцмана, h - постоянная Планка.

СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ БУФЕРЫ используют в методе эмиссионной фотометрии пламени и атомно-абсорбционной спектроскопии для подавления нежелательных процессов, протекающих в пламени или других устройствах получения атомного пара. Существуют следующие типы буферов:

- освобождающие буферы содержат соли, которые связывают мешающие элементы в термодинамически более устойчивые соединения (например, соли лантана связывают фосфаты, алюминаты, силикаты и препятствуют образованию в пламени соответствующих солей щелочноземельных элементов);
- ионизационные буферы – соли рубидия, цезия и калия, повышают концентрацию электронов в пламени, тем самым подавляют ионизацию других элементов;
- испаряющие буферы – повышают летучесть матрицы или определяемого элемента, предотвращая блокировку. Например, введение HBF_4 повышает летучесть кремния, способствует быстрому испарению силикатов.

СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ - взаимодействие частиц, зависящее от величин и взаимной ориентации их орбитального и спинового моментов количества движения и приводящее к тонкому (мультиплетному) расщеплению уровней энергии системы. Электрон в атоме водорода обладает собственным моментом количества движения - спином, с которым связан спиновый магнитный момент. Обладающее электрическим зарядом ядро создаёт кулоновское электрическое поле, которое оказывает воздействие на спиновый магнитный момент движущегося по орбите электрона. Проекция магнитного момента может принимать два значения ($\pm 1/2$), что приводит к расщеплению уровней энергии в атоме водорода (и водородоподобных атомах) на два близких подуровня - к дублетной структуре уровней. У многоэлектронных атомов картина тонкого расщепления уровней энергии оказывается более сложной. Атомы щелочных металлов, у которых полный спин электронов равен $1/2$, также обладают дублетной структурой уровней энергии.

СПОНТАННОЕ ИСПУСКАНИЕ (спонтанное излучение) - процесс самопроизвольного испускания электромагнитного излучения атомами и другими квантовыми системами, находящимися на возбужденных уровнях энергии. В отличие от вынужденного излучения, спонтанное испускание не зависит от воздействия на квантовую систему внешнего излучения, и его

закономерности определяются исключительно свойствами самой системы.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ВЕС в квантовой механике – кратность вырождения уровня энергии.

ФОТОРЕЗИСТОР - полупроводниковый резистор, изменяющий свое электрическое сопротивление под действием внеш. электромагнитного излучения. Фоторезистор относится к фотоэлектрическим приемникам излучения, их принцип действия основан на внутреннем фотоэффекте в полупроводниках.

ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ - мера немонохроматичности спектральной линии. Ширину спектральной линии определяют как расстояние между точками контура спектральной линии, в которых интенсивность равна половине её максимального значения.

ЭФФЕКТ ДОПЛЕРА - изменение частоты колебаний ν или длины волны λ , воспринимаемой наблюдателем при движении источника колебаний и наблюдателя друг относительно друга. Назван в честь К. Доплера (Ch. Doppler), который впервые теоретически обосновал его в акустике и оптике (1842 г.)

ЭЙНШТЕЙНА КОЭФФИЦИЕНТЫ - коэффициенты, характеризующие вероятности излучательных квантовых переходов. Введены А.Эйнштейном в 1916 г. при рассмотрении теории испускания и поглощения излучения атомами и молекулами на основе представления о фотонах; при этом им впервые была высказана идея существования вынужденного испускания. Вероятности спонтанного испускания, поглощения и вынужденного испускания характеризуются соответственно коэффициентами A_{ki} , B_{ik} , B_{ki} (индексы указывают на направление перехода между верхними E_k и нижними E_i уровнями энергии).

9. Иллюстрации

Рис. 1. Спектр атомарного водорода	6
Рис. 2. Эмиссионный спектр паров натрия	6
Рис. 3. Абсорбционные линии в спектре Солнца (фраунгоферовы линии)	6
Рис. 4. Схема Гротриана для атома натрия. E_i – энергия ионизации	9
Рис. 5. Контур спектральной линии	14
Рис. 6. Зоны ламинарного пламени: 1 – первичная реакционная; 2 – внутреннего конуса; 3 – вторичная реакционная	23
Рис. 7. Горелка прямого ввода	25
Рис. 8. Устройство горелки предварительного смешения	26
Рис. 9. Схема дуги постоянного тока	27
Рис. 10. Схема высоковольтной конденсированной искры	31
Рис. 11. Изменение напряжения во время работы искрового генератора	31
Рис. 12. Горелка ИСП. 1 – индукционная катушка, 2 – изолирующий поток, 3 – промежуточный аксиальный поток, 4 – внутренний поток, несущий аэрозоль определяемого вещества, 5 – зона наблюдения	34
Рис. 13. Схематическое представление интерференционного светофильтра. Светлыми кружками указаны гребни, а темными – впадины волны излучения	38
Рис. 14. Общая схема монохроматора: 1 - входная щель, освещаемая источником излучения; 2 - входной коллиматор; 3 - диспергирующий элемент; 4 - фокусирующий объектив выходного коллиматора; 5 - выходная щель	39
Рис. 15. Монохроматор Эберта (z-образная симметричная схема): 1- входная щель, 2 - сферическое зеркало, 3 - дифракционная решетка, 4 – выходная щель	40
Рис. 16. Монохроматор Черни – Тернера: 1- входная щель, 2 - сферические зеркала, 3 - дифракционная решетка, 4 – выходная щель	41
Рис. 17. Оптическая схема спектрографа	41
Рис. 18. Полихроматор с вогнутой дифракционной решеткой (круг Роуланда): 1 - входная щель, 2 - дифракционная решетка, 3 - выходные щели и детекторы	42
Рис. 19. Вакуумный фотоэлемент	46
Рис. 20. Устройство фотоэлектронного умножителя	47
Рис. 21. Зависимость интенсивности светового потока от концентрации определяемого элемента в методе эмиссионной фотометрии пламени	51
Рис. 22. Физико-химические процессы в пламени	55
Рис. 23. Блок – схема пламенного фотометра	58
Рис. 24. Пламенный фотометр ПФМ	59
Рис. 25. Абсорбционный спектр атомного пара натрия в видимой области. Сравните с эмиссионным спектром этого же элемента (рис. 2 на стр. 6)	62
Рис. 26. Контур спектральной линии ($A_0 = 1,00$, $\lambda_0 = 500,00$ нм, $\delta = 0,01$ нм)	64
Рис. 27. Зависимость измеренной величины оптической плотности $A_{изм}$ от отношения s к ширине спектральной линии δ	66
Рис. 28. Устройство ЛСП	68
Рис. 29. Процессы вблизи поверхности катода ЛСП	68
Рис. 30. Устройство высокочастотной газоразрядной лампы	69
Рис. 31. Схема однолучевого атомно-абсорбционного спектрометра. 1 – лампы с полым катодом (4 – 8 шт.), закрепленные во вращающемся барабане, 2 – механический	

модулятор, 3 – атоизатор (щелевая горелка предварительного смешения или графитовая печь), 4 – монохроматор, 5 – ФЭУ, 6 – электронный блок, 7 – отсчетное устройство (миллиамперметр или цифровой вольтметр), 9 – компьютер	70
Рис. 32. Изменение выходного тока ФЭУ при модуляции излучения ЛСП	71
Рис. 33. Графитовая кювета Львова	74
Рис. 34. Графитовая печь Массмана	76
Рис. 35. Изменение температуры ЭТА в процессе работы. 1 - испарение; 2 - минерализация; 3 - атомизация; 4 - отжиг; 5 - охлаждение	76
Рис. 36. Изменение оптической плотности атомного пара в ЭТА (t_a – момент включения стадии атомизации)	77
Рис. 37. К методам компенсации неселективного поглощения с использованием дейтериевого корректора. s_{MX} - интервал λ , пропускаемый монохроматором, $s_{ЛПК}$ – ширина линии ЛПК. Измерение при $s_{ЛПК}$ дает суммарную оптическую плотность $A_{сум}$, при s_{MX} – близкую к оптической плотности фона $A_{фон}$	81
Рис. 38. Схема дейтериевого корректора неселективного поглощения. 1 – ЛСП, 2 – дейтериевая лампа, 3 – прерыватель с зеркальными лопастями, 4 – атоизатор, 5 – монохроматор, 6 – ФЭУ	82
Рис. 39. К методу компенсации неселективного поглощения с использованием эффекта Зеемана. При поляризации излучения под прямым углом к полю при $(\lambda-\Delta)$ и $(\lambda+\Delta)$ измеряется $A_{фон}$, а при параллельной поляризации – $A_{сум}$ (при длине волны λ)	83
Рис 40. Схема монохроматора спектрометра contrAA. 1 – входная щель, 2 – зеркала, 3 – призма Литтрова, 4 – вторая входная щель, 5 – дифракционная решетка, 6 – фотодиодная матрица	85

10. Предметный указатель

А

Атомные спектры, **5**

Б

Бекмана горелка, **24**
блокировка, **54**

В

высокочастотная газоразрядная лампа,
69

Г

Гейзенберга принцип
 неопределенностей, **15**
Генерация летучих гидридов, **79**
горелка ИСП, **34**
горелка предварительного смешения, **26**
Горелка прямого ввода, **25**
Горение, **21**
Графитовая кювета Львова, **74**
Графитовая печь Массмана, **75**

Д

дейтериевый корректор, **82**
Детекторы оптического излучения, **42**
Доплера эффект, **16**
Доплеровская ширина спектральной
 линии, **17**
дуга переменного тока, **29**
дуга постоянного тока, **27**
дуговой разряд, **26**

Е

Естественное уширение, **15**

З

Зеемана эффекте, **82**

И

индуктивно - связанная плазма, **33**
Интенсивность спектральной линии, 11
интерференционный светофильтр, **37**
искровой разряд, **30, 32**

Источник возбуждения спектров, **20**
источники оптического излучения, **67**

К

константа Саха, **13, 88**

Л

Лампа с полым катодом, **67**

М

монохроматор, **38**
мультиплетностью термина, **7**

Н

Название пламени, **22**

О

оптимальная температура, 14

П

пневматический распылитель, **24**
полный орбитальный момент, **7**
Приборы с зарядовой связью, **49**

Р

резонансная линия, **10**

С

светофильтры, **37**
скорость горения, **22**
снoвной закон светoпоглощения, **62**
спектральне термы, **7**
спектрограф, **41**
спектрохимические буферы, **56**
Спектры испускания, или эмиссионные, **5**
Спектры поглощения, или
 абсорбционные, **6**
Спин-орбитальное взаимодействие, **8**
Схема Гротриана, **9**
схемы Гротриана, **8**

У

Ударное уширение, 18
Уолша правила, **64**

Ф

фотографическая эмульсия, 48
Фотоэлектронный умножитель, **46**
фотоэлемент, 46
фотоэффект, 44
Фраунгофер, 61

Ч

Черни– Тернера монохроматор, 40

Ш

ширина спектральной линии, **14**

Э

Эберта схема, 40
эмиссионная фотометрия пламени, 50